

**INFLUENCIA DEL TIEMPO DE PRECALENTAMIENTO Y RUGOSIDAD EN LA
OBTENCION DE UN RECUBRIMIENTO DE ALUMINA/TITANIA Y NIQUEL
DEPOSITADOS POR LA TECNICA DE PROYECCION TERMICA PARA
APLICACIONES EN BARRERAS TERMICAS**

BRYAN YAIR NAVARRETE PINO

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2018**

**INFLUENCIA DEL TIEMPO DE PRECALENTAMIENTO Y RUGOSIDAD EN LA
OBTENCION DE UN RECUBRIMIENTO DE ALUMINA/TITANIA Y NIQUEL
DEPOSITADOS POR LA TECNICA DE PROYECCION TERMICA PARA
APLICACIONES EN BARRERAS TERMICAS**

BRYAN YAIR NAVARRETE PINO

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniero de Materiales

**Director:
ARTURO JURADO MONTAÑO
Ingeniero Mecánico**

**Co-Director:
Jaime José Acuña Polanco**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2018**

Aprobado por el Comité de trabajos de grado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad de Valle para otorgar el título de Ingeniero de Materiales.

ARTURO JURADO MONTAÑO
Director del trabajo de grado

Jurado

Jurado

Santiago de Cali, enero 22 de 2018

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de tesis ha sido una gran bendición en todo sentido, por eso agradezco mucho a Dios padre, y no cesan mis ganas de decir que es gracias a ti que esta meta está cumplida.

A mis padres y hermanos por su apoyo incondicional, por sus palabras de aliento que me ayudaron mucho para seguir y no rendirme a pesar de todos los obstáculos que se cruzaron en el camino.

Al grupo de investigación de recubrimientos duros y aplicaciones industriales, en especial a Carolina Ortega y Juan Manuel Gonzales y a los profesores Héctor Sthepa, a mi co-director Jaime Acuña y a mi director Arturo Jurado por su apoyo y guía en el desarrollo de este trabajo.

A todos mis compañeros del Laboratorio que me ayudaron de alguna u otra manera. A la Escuela de Ingeniería de Materiales por todo el apoyo prestado durante la realización del trabajo. Y a todo el plantel de profesores de la Escuela de Ingeniería de Materiales por transmitir todo su conocimiento.

A la profesora Nelly Cecilia Alba de Sánchez de la Universidad Autónoma de Occidente, al Tecnoparque Sena nodo Cali por facilitarnos abiertamente un espacio para trabajar y desarrollar parte de nuestro trabajo, a CIDESI en México y a la universidad de Texas en Dallas por ayudar en la realización del trabajo.

RESUMEN

En esta investigación, se estudiara la influencia de la variación de la rugosidad y el tiempo de precalentamiento en la obtención de los recubrimientos cerámicos de base Alúmina - Titania (87% Al_2O_3 - 13% TiO_2) y Níquel (95 %Ni – 5% Al) sobre sustratos de acero inoxidable 316l obtenidos por la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica utilizando como material de partida polvos de tamaño nanométrico para aplicaciones como barreras térmicas.

Se depositaron recubrimientos de óxido de aluminio – Oxido de Titanio (87% Al_2O_3 - 13% TiO_2) y Níquel (95 %Ni – 5% Al), en donde se estudiaron y se analizaron mediante las técnicas de caracterización de difracción de rayos X (DRX), el cual permitió corroborar que los recubrimientos obtenidos por la tecnica de proyeccion termica presentaron patrones similares y no mostraron cambios en las direcciones cristalograficas al compararlo con el material base, sin embargo no se mostraban las fases presentes en el recubrimiento. Por medio de espectroscopia Raman se conocieron las fases presentes y se identificaron los modos vibracionales del material, mostrando la presencia de la fase α - Al_2O_3 más conocida como el corindón, que es una fase estable y aporta buenas propiedades como su alta dureza, resistencia al desgaste, resistencia al ataque químico, estabilidad térmica y alto punto de fusión. Se evaluó la porosidad y se estudió el efecto de la variación de la temperatura del material para ver su comportamiento térmico por medio de la rampa de calentamiento y ver su desempeño frente al porcentaje de porosidad y resistencia a la corrosión, y se logró determinar que los recubrimientos obtenidos a 120 segundos de 2 μm y 5 μm presentaron una corriente de corrosión mucho más baja y los potenciales tienden a ser más positivos y con menor cantidad de porosidad, que fueron de (4,352% - 4,093%) y (8,924% - 6,035%) respectivamente. Se analizó la rugosidad media por medio del ensayo de perfilometría, y se observó que los recubrimientos obtenidos a tiempos de precalentamiento de 120 segundos con rugosidad de 2 μm y 5 μm presentaron rugosidades más bajas, comportamiento que es atribuido a que la mayor cantidad de partículas se encuentran fundidas y semi-fundidas en mayor proporción generando una estructura con mayor grado de compactación que se corroboraron con micrografías SEM donde se analizaron los espesores de los recubrimientos. Con el fin de observar el comportamiento al desgaste se hizo el ensayo de pin sobre disco basado en la norma ASTM G99, y se observó que el coeficiente de fricción del acero a partir de 12500 ciclos aumenta, mientras que los recubrimientos obtenidos a 120 segundos con 2 μm y 5 μm a partir de 10000 ciclos disminuyen, lo cual es positivo e indica que los recubrimientos presentan buena resistencia al desgaste. Finalmente se evaluó la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, mostrando que los recubrimientos obtenidos a 120 segundos con 2 μm y 5 μm presentaron mejor resistencia a la corrosión.

Palabras clave: Oxido de aluminio, Oxido de titanio, Níquel, Proyección térmica, llama oxiacetilénica, Barreras térmicas.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	5
TABLA DE CONTENIDO.....	6
INTRODUCCION	15
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	16
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GENERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	17
3. ANTECEDENTES.....	18
4. MARCO TEORICO	26
4.1 GENERALIDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS	26
4.1.1 Recubrimientos de barrera térmica	26
4.2 PROYECCION TERMICA	27
4.2.1 Descripción del proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica	27
4.2.2 Mecanismo de formación entre el recubrimiento y el sustrato.....	28
4.2.3 Mecanismo de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.....	29
4.2.3.1 Sustrato	29
4.2.3.2 Materiales proyectados	29
4.2.4. CARACTERISTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS APLICADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA	30
4.2.4.1 Splats	30
4.2.4.2 Porosidad	31
4.2.5 Capa de anclaje	31
4.2.6.1 Alúmina	33
4.2.6.2 Titania.....	34
4.2.6.3 Níquel	34
4.2.7 CONTROL DE VARIABLES DE PROCESO	34
4.2.7.1 Limpieza	34
4.2.7.2 Rugosidad	35
4.2.7.2.1 Parámetros de rugosidad:	35
4.2.7.3 Distancia boquilla-sustrato	36
4.2.7.4 Patrón de rociado	36
4.2.8 CARACTERIZACION DE SUPERFICIES	37

4.2.8.1. Resistencia al desgaste.....	37
4.2.8.1.1. Mecanismo de desgaste en películas delgadas	38
4.2.8.2 Adherencia	39
4.2.8.4 Resistencia a la corrosión	40
4.2.8.4.1 Curvas de polarización Tafel	40
4.2.8.6 Pin sobre disco.....	41
5. METODOLOGIA	41
5.1 Preparación de probetas	41
5.1.1 Rugosidad	42
5.1.2 Limpieza de los sustratos	44
5.2 Definición de variables	44
5.3 PARAMETROS DEL PROCESO DE PROYECCION TERMICA	44
5.3.1 Equipo para el proceso de proyección térmica.....	44
5.3.2 Distancia de proyección	45
5.4 PROYECCION TERMICA	47
5.5 CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	48
5.5.1 Rugosidad	48
5.5.2 Espesor del recubrimiento.....	48
5.5.3 Difracción de rayos X (DRX)	49
5.5.4 Espectroscopia Raman	49
5.5.5 Espectroscopia electrónica de barrido – Espectroscopia de energía dispersiva (SEM - EDS)	50
5.5.6 Pin sobre disco.....	51
5.5.8 Potenciostato – Galvanostato.....	52
5.5.9 Curvas de polarización – Tafel.....	52
6. ANALISIS Y RESULTADOS	53
6.1 Caracterización morfológica de los polvos	53
6.2 Caracterización morfológica de los recubrimientos de Al ₂ O ₃ -TiO ₂ y Níquel.	54
6.2.1 Espesor	55
6.3 Rugosidad	56
6.4 Porosidad	58
6.5 Difracción de rayos X	60
6.6 Raman.....	61
6.7 Pin sobre disco.....	61
6.8 Curvas de polarización Tafel.....	63

6.9 Rampa de calentamiento.....	65
6.9.1 Curvas de polarización de los recubrimientos sometidos a 500°C.....	65
6.8.2 Curvas de polarización de los recubrimientos sometidos a 800°C.....	67
6.10 Relación de la velocidad de corrosión y la porosidad.....	70
7. CONCLUSIONES	72
BIBLIOGRAFIA	75

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. (a) Cámara Areste-1, (b) resultados de los perfiles de temperatura de la llama oxiacetilénica obtenidos por simulación mediante el Software Jets et Poudres.....	19
Figura 2. A) Comparación de la composición de fase Al_2O_3 en polvo y el recubrimiento, B) Comparación de la composición de fase entre polvo AT3 y recubrimiento.....	22
Figura 3. A) Comparación de fase composición entre polvo AT3 y el revestimiento, B) comparación de la composición de fase entre AT13 y revestimiento.	23
Figura 4. Imágenes SEM de todos los polvos A) Ni(Al), B) Al_2O_3 , C) AT3, D) AT13.	24
Figura 5. Curvas potenciodinámicas de las cuatro muestras: Al sustrato, recubrimiento de Al_2O_3 , de recubrimiento y revestimiento AT3 AT13.	25
Figura 6. Estructura del recubrimiento por proyección térmica [11].	26
Figura 7. Esquema del proceso de rociado térmico por llama con polvos [18].	27
Figura 8. Pistola Terodyn 2000 utilizada en el proceso de proyección por llama oxiacetilénica.....	28
Figura 9. Esquema de formación de la capa.....	28
Figura 10. Defectos típicos de un recubrimiento obtenido por Proyección Térmica.	29
Figura 11. Representación típica de la morfología de una partícula fundida después de ser aplanada, Estructura laminar o splats.....	30
Figura 12. Defectos típicos de un recubrimiento depositado por la técnica de proyección térmica.	31
Figura 13. Esquema del sistema de barrera térmica (TBC).	32
Figura 14. Superficie metálica real con capas de contaminación [30].....	35
Figura 15. Perfil de Rugosidad.....	36
Figura 16. Patrón de rociado, se ilustra la deposición de las partículas.....	37

Figura 17. Condiciones del contacto macro mecánico para distintos mecanismos que influyen cuando una superficie dura se desliza sobre un recubrimiento.	39
Figura 18. Esquema de la celda de corrosión utilizada en la prueba.	41
Figura 19. Sustrato de acero inoxidable AISI 316L.	42
Figura 20. Pistola de sand blast marca CRAFTSMAN.	42
Figura 21. Material abrasivo de arena de cuarzo.	43
Figura 22. Perfilómetro KLA Tencor Alpha Step D120.	43
Figura 23. Equipo de limpieza ultrasónica.	44
Figura 24. Pistola de proyección térmica TERODYN 2000.	45
Figura 25. a) Tanques de oxígeno y acetileno, b) Fluviómetro.	45
Figura 26. Distancia de proyección idónea para el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica.	46
Figura 27. Polvos utilizados en el proceso de proyección térmica: 87%Al ₂ O ₃ - 13%TiO ₂ , - Níquel (95%Ni - 5%Al).	47
Figura 28. Rugosímetro de contacto marca Tesa – Rugosurf 90-G.	48
Figura 29. Cortadora de precisión.	49
Figura 30. Espectrómetro Raman marca THERMO SCIENTIFIC DRX 2.	50
Figura 31. Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).	51
Figura 32. Tribómetro marca Nanovea tribometer 1 perteneciente al SENA Tecnoparque Nodo Cali.	51
Figura 33. A) Potenciostato – Galvanostato, B) Montaje Experimental del ensayo.	52
Figura 34. Micrografías SEM de la mezcla del polvo de óxido de aluminio – Óxido de Titanio (87% Al ₂ O ₃ - 13% TiO ₂) y Níquel (95 %Ni – 5% Al).	53
Figura 35. Micrografías SEM de los recubrimientos de Al ₂ O ₃ - TiO ₂ y Níquel obtenidos a tiempos de precalentamiento de 120 segundos y 2 µm y 120 segundos y 5 µm: A) 100X, B) 500X, C) 2000X.	54

Figura 36. Micrografías SEM de los recubrimientos de Al_2O_3 - TiO_2 y Níquel obtenidos a tiempos de precalentamiento de 30 segundos y 2 μm y 30 segundos y 5 μm : A) 100X, B) 500X, C) 2000X.	55
Figura 37. Espesores obtenidos de los recubrimientos. A) Tiempo de precalentamiento: 120 seg, Rugosidad: 2 μm , B) Tiempo de precalentamiento: 120 seg, Rugosidad: 5 μm	55
Figura 38. Espesores obtenidos de los recubrimientos. C) Tiempo de precalentamiento: 30 seg, Rugosidad: 2 μm , D) Tiempo de precalentamiento: 30 seg, Rugosidad: 5 μm	56
Figura 39. Perfiles de rugosidad de los recubrimientos en función del tiempo de precalentamiento y la rugosidad respectivamente: A) 120 seg, 2 μm , B) 120 seg, 5 μm , C) 30 seg, 2 μm , D) 30 seg, 5 μm	57
Figura 40. Porosidad de los recubrimientos de Al_2O_3 - TiO_2 y Níquel a 100X: A) Corte transversal 120 seg, 2 μm , B) Corte transversal 120 seg, 5 μm , C) Cara superior 120 seg, 2 μm , D) Cara superior 120 seg, 5 μm	58
Figura 41. Porosidad de los recubrimientos de Al_2O_3 - TiO_2 y Níquel a 100X: A) Corte transversal 30 seg, 2 μm , B) Corte transversal 30 seg, 5 μm , C) Cara superior 30 seg, 2 μm , D) Cara superior 30 seg, 5 μm	59
Figura 42. Difractograma del recubrimiento de 87% Al_2O_3 - 13% TiO_2 y Níquel (95 %Ni – 5% Al).	60
Figura 43. Espectro Raman del recubrimiento de Al_2O_3 – TiO_2 y Níquel.	61
Figura 44. Resultados de los coeficientes de fricción: A) Acero 316l, B) Recubrimientos de Al_2O_3 - 13% TiO_2 y Níquel.	63
Figura 45. Micrografías de las pistas de desgaste a 10X de los recubrimientos de Al_2O_3 - 13% TiO_2 y Níquel a 20N.	63
Figura 46. Curvas de pendientes Tafel.	64
Figura 47. Etapas de la rampa de calentamiento realizado a los recubrimientos de 500°C y 800°C.	65
Figura 48. Curvas de polarización Tafel de los recubrimientos sometidos a 500°C.	66
Figura 49. Porosidad de los recubrimientos de Al_2O_3 – TiO_2 y Níquel a 100X sometidos a 500 °C: A) Cara superior 120 seg, 2 μm , B) Cara superior 120 seg, 5 μm , C) Cara superior 30 seg, 2 μm , D) Cara superior 30 seg, 5 μm	67

Figura 50. Curvas de polarización Tafel de los recubrimientos sometidos a 800°C.	68
Figura 51. Porosidad de los recubrimientos de Al ₂ O ₃ – TiO ₂ y Níquel a 100X sometidos a 800 °C: A) Cara superior 120 seg, 2 µm, B) Cara superior 120 seg, 5 µm, C) Cara superior 30 seg, 2 µm, D) Cara superior 30 seg, 5 µm.	69
Figura 52. Micrografías SEM de los recubrimientos de Al ₂ O ₃ - TiO ₂ y Níquel obtenidos a 500X y 2000X.	70
Figura 53. Resultados de la velocidad de corrosión y porosidad de los recubrimientos sometidos a diferentes temperaturas.	70

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Resultados del análisis químico realizado a la muestra M1.	19
Tabla 2. Resultados del análisis químico realizado a la muestra M2.	19
Tabla 3. Resultados del análisis químico realizado a la muestra M3.	20
Tabla 4. (A) Parámetros de proyección del Ni, (B) Parámetros de proyección del Al ₂ O ₃	21
Tabla 5. Parámetros de pulverización para la deposición de Al ₂ O ₃ con diferentes contenidos de TiO ₂	22
Tabla 6. (A) Contenidos relativos de diferentes fases en polvo de Al ₂ O ₃ y el recubrimiento, (B) Contenido relativo de diferentes fases en polvo AT3 y revestimiento.	23
Tabla 7. Propiedades de los materiales cerámicos.	33
Tabla 8. Composición química del acero inoxidable AISI 316L [wt%].	41
Tabla 9. Condiciones de proyección para el recubrimiento.	48
Tabla 10. Parámetros utilizados para el ensayo de espectroscopia Raman.	50
Tabla 11. Parámetros utilizados para el ensayo de pin sobre disco.	51
Tabla 12. Parámetros utilizados para el ensayo de Corrosión.	52
Tabla 13. Espectro EDS de la mezcla del polvo de Al ₂ O ₃ – TiO ₂ (87% Al ₂ O ₃ - 13% TiO ₂) y Níquel (95 %Ni – 5% Al).	54
Tabla 14. Espesores promedios obtenidos de las muestras.	56
Tabla 15. Rugosidad promedio de los recubrimientos.	57
Tabla 16. Porosidad promedio de los recubrimientos: A) Corte transversal 120 seg, 2 µm, B) Corte transversal 120 seg, 5 µm, C) Cara superior 120 seg, 2 µm, D) Cara superior 120 seg, 5 µm.	59
Tabla 17. Porosidad promedio de los recubrimientos: A) Corte transversal 30 seg, 2 µm, B) Corte transversal 30 seg, 5 µm, C) Cara superior 30 seg, 2 µm, D) Cara superior 30 seg, 5 µm.	59

Tabla 18. Resultados de las curvas de polarización Tafel.	64
Tabla 19. Resultados de las curvas de polarización Tafel a 500°C.....	66
Tabla 20. Porosidad promedio de los recubrimientos sometidos a 500 °C: A) Cara superior 120 seg, 2 μm , B) Cara superior 120 seg, 5 μm , C) Cara superior 30 seg, 2 μm , D) Cara superior 30 seg, 5 μm	67
Tabla 21. Resultados de las curvas de polarización Tafel a 800°C.....	68
Tabla 22. Porosidad promedio de los recubrimientos sometidos a 800 °C: A) Cara superior 120 seg, 2 μm , B) Cara superior 120 seg, 5 μm , C) Cara superior 30 seg, 2 μm , D) Cara superior 30 seg, 5 μm	69

INTRODUCCION

En las industrias como la aeroespacial, automotriz, química, de alimentos, de petróleos, minera entre otras, hay una creciente necesidad de reducir y mejorar los problemas de fricción, corrosión y desgaste, que originan cambios significativos de las propiedades ya mencionadas y por lo tanto su vida en servicio [1].

La tecnología de los recubrimientos superficiales ha experimentado un crecimiento importante en los últimos cinco años, debido a la cantidad de aplicaciones que surgen cada día en los diversos entornos industriales. El avance industrial en este campo se encuentra en auge debido a las distintas innovaciones producidas, lo que posibilita la obtención de materiales con mayores capacidades tanto mecánicas como decorativas. Los recubrimientos se especializan en cierta propiedad superficial crítica característica de cada aplicación o tipo de demanda, con la finalidad de mejorarla. Algunas de esas demandas son la resistencia al desgaste y oxidación, el coeficiente de fricción y la dureza, las cuales se combinan para lograr el recubrimiento idóneo para sus condiciones últimas de servicio [2].

Históricamente estas propiedades han sido alcanzadas por cambios en la temperatura de proceso, selección de materiales, o por la utilización de técnicas de proyección térmica. Para esto se han desarrollado recubrimientos sobre los sustratos, ya que se ha determinado que es en la superficie donde se originan la mayoría de las fallas de desgaste, fatiga y corrosión, convirtiéndose de esta manera en la mayor influencia sobre la vida útil, costo y rendimiento del material base que se encuentra en servicio.

Debido al gran auge que ha tenido la proyección térmica, esto conlleva a la búsqueda de nuevas investigaciones en el área de tecnología de superficies. La proyección térmica, como tecnología de recubrimiento de superficies reúne numerosas características positivas. Los motivos para ello se basan en las particularidades de esta moderna tecnología [3]: Existe un sinfín de posibilidades de combinación de materiales base y materiales de recubrimiento, la escasez de materias primas y su consiguiente encarecimiento obligan a la industria a aprovechar al máximo los materiales valiosos y a usarlos para obtener superficies de mayor calidad, que tengan las características especificadas, y que no posee el material base, gracias a la flexibilidad de la proyección térmica existen muchas posibilidades de reparación de piezas de alto valor, que por el uso están desgastadas. El bajo costo de reparación y los tiempos muertos relativamente cortos, son decisivas ventajas comparándolos con otros métodos de reparación [3].

Los recubrimientos cerámicos u óxido cerámicos fabricados por las diferentes técnicas de termorociado entre ellas óxido de aluminio y óxido de titanio, suelen presentar buen comportamiento en condiciones agresivas de servicio, ya que

poseen una alta resistencia mecánica y térmica. Su extrema dureza, sumada a las bajas propiedades de fricción y su estabilidad química, permiten la utilización de estos recubrimientos en una gran diversidad de aplicaciones y servicios [4].

Por esta razón, se han desarrollado investigaciones en el área de la proyección térmica para reducir y mejorar los problemas de oxidación, fricción y desgaste por medio de la deposición de un recubrimiento de óxido de aluminio y óxido de titanio sobre aceros inoxidable como material base.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, las industrias han tenido dificultades en cuanto a la reducción rápida de las propiedades térmicas, tribológicas y electroquímicas de los materiales debido a que están constantemente expuestos a ambientes químicamente agresivos que se encuentran a altas temperaturas, haciendo que a través del tiempo la pieza o sustrato sufra condiciones de corrosión y desgaste originando cambios significativos de las propiedades ya mencionadas y por lo tanto su vida en servicio, además implican un elevado costo al cambiar la pieza que tuvo el problema, Por tal motivo para disminuir este tipo de problemas se optó por utilizar recubrimientos protectores que mejoren sus propiedades y generen un mejor desempeño del material cuando está en servicio. Un recubrimiento protector será aquel que sea capaz de mejorar la resistencia a la corrosión y al desgaste que presentan los materiales que operan a elevadas temperaturas en un medio agresivo de trabajo, puesto que a estas condiciones se genera un decremento en las propiedades mecánicas, físicas y químicas del material. Los recubrimientos para barrera térmica consiguen una mayor protección química, disminuyendo la fatiga térmica del componente al reducir su temperatura, además permiten mantener la temperatura inicial del producto durante más tiempo, generando un aumento de la vida útil.

Basado en lo anterior se presenta la necesidad de desarrollar recubrimientos capaces de resistir altas temperaturas para que funcionen como barreras térmicas, que resistan condiciones extremas de servicio construido con la tecnología que actualmente se encuentra en el país, a un menor costo de producción que uno importado, el cual transfiera de manera eficiente la temperatura e incrementar el tiempo de vida útil.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia de la variación del tiempo de precalentamiento y rugosidad en la obtención de recubrimientos de Alúmina/Titania y Níquel mediante la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica sobre acero inoxidable AISI 316l para mejorar las propiedades térmicas, tribológicas y resistencia a la corrosión que cumplan las condiciones de servicio para su aplicación en barreras térmicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Producir el recubrimiento de Alúmina/Titania y Níquel por medio de la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica sobre sustratos mecanizados de acero inoxidable preparados previamente por la técnica de Sandblasting, mostrando la funcionalidad del recubrimiento mediante pruebas de porosidad, caracterización térmica, tribológica, resistencia al desgaste y a la corrosión.
- Caracterizar estructuralmente los recubrimientos de Alúmina–Titania ($87\%Al_2O_3$ - $13\%TiO_2$) y Níquel ($95\%Ni$ – $5\%Al$) por medio de difracción de rayos X (XRD) y por medio de los modos vibracionales con espectroscopia Raman, químicamente y morfológicamente por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Caracterizar por medio de perfilometría los recubrimientos de Alúmina –Titania ($87\%Al_2O_3$ - $13\%TiO_2$) a diferentes rugosidades y tiempos de precalentamiento, evaluar la porosidad de los recubrimientos y caracterizar térmicamente por medio de la rampa de calentamiento para observar su comportamiento a altas temperaturas.
- Observar el comportamiento tribológico de los recubrimientos por medio de la técnica de pin sobre disco (*pin on disk*).
- Observar el comportamiento a la corrosión por medio de curvas Tafel.
- Estandarizar las variables óptimas de proceso para la producción recubrimientos de Alúmina/Titania y Níquel para la obtención de las mejores propiedades para esta aplicación.

3. ANTECEDENTES

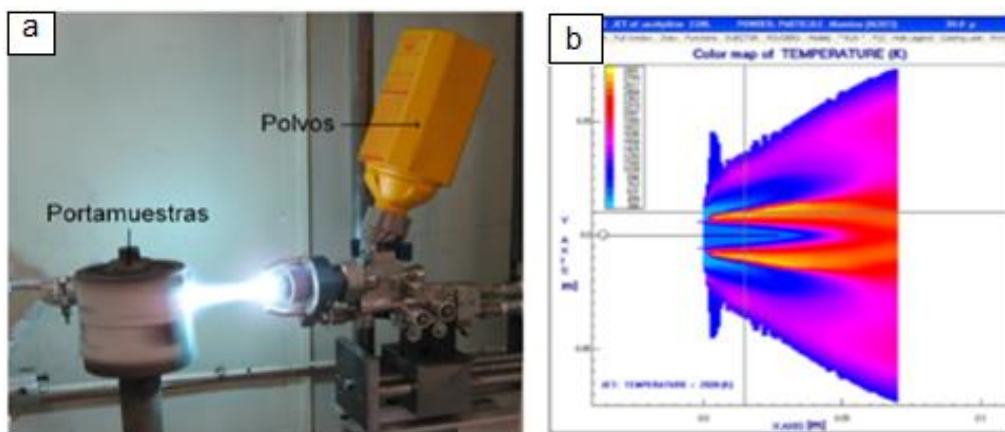
El uso de la tecnología de rociado térmico viene creciendo debido principalmente, a los altos costos de los materiales avanzados y a los crecientes requerimientos de ciclo de vida de los sistemas de alto desempeño, ya que se puede usar un material económico como sustrato y aplicar un recubrimiento para protegerlo de la condición agresiva. La combinación resultante puede tener mejores propiedades físicas, químicas o costos más económicos que el uso de un solo metal o aleación [5].

Edward Restrepo, Melisa López y colaboradores mediante la técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica, aplicaron sobre sustratos de acero al carbono AISI-SAE 1020 recubrimientos cerámicos a partir de residuos de catalizadores utilizados en procesos de refinación en la industria del petróleo. La adherencia y la dureza de los recubrimientos fueron evaluadas según las normas C633-01(2008) y ASTM C1327-08 respectivamente, con valores de adhesión que oscilan entre 2,9 y 17,7 MPa y valores de microdureza Vickers entre 5,4 y 8 GPa [6].

Para la elaboración de los recubrimientos se utilizó la cámara Areste-1 de la Universidad de Antioquia, Figura 1 (a), la cual está provista de la antorcha Terodyn 2000, de controles electro-mecánicos y de un pirómetro óptico; que permiten censar, controlar y registrar los parámetros de proyección, tales como la temperatura del sustrato y del recubrimiento durante el proceso, la velocidad relativa entre la antorcha y el sustrato y la distancia de proyección, entre otras. Las condiciones de aplicación de los recubrimientos fueron establecidas con base en los resultados de estudios preliminares y con la ayuda del Software Jets et Poudres, Figura 1 (b), el cual permite simular procesos de proyección térmica por combustión. Previo a la elaboración de los recubrimientos los sustratos de acero al carbono AISI-SAE 1020 fueron preparados superficialmente mediante chorro abrasivo de corindón, con posterior lavado por ultrasonido en alcohol, con el fin de generar la rugosidad y limpieza necesarias para el anclaje de las partículas proyectadas [6].

La distancia de proyección entre el sustrato y la antorcha fue de 7 cm con un rango de temperatura de precalentamiento de la superficie entre 112 °C y 150 °C. El flujo de oxígeno fue de 37 l/min y el de acetileno de 22 l/min, y la presión del jet de oxígeno utilizado para propulsar las partículas hacia el sustrato fue de 30 psi [6].

Figura 1. (a) Cámara Areste-1, (b) resultados de los perfiles de temperatura de la llama oxiacetilénica obtenidos por simulación mediante el Software Jets et Poudres.



En la Tabla 1, se muestran los resultados del análisis químico realizado a la muestra M1, la cual está constituida por 99,75% en peso de Al_2O_3 ; 0,16% en peso de SiO_2 ; y 0,09% en peso de otros óxidos. Esta muestra posee una morfología irregular y su interior es poroso [6].

Tabla 1. Resultados del análisis químico realizado a la muestra M1.

COMPUESTO	ANÁLISIS QUÍMICO % EN PESO
Al_2O_3	$99,75 \pm 0,03$
SiO_2	$0,16 \pm 0,02$
Otros óxidos	$0,09 \pm 0,02$

Según los resultados del análisis químico presentado en la Tabla 2, la muestra M2 está constituida en un 94,68% en peso por Al_2O_3 ; 4,24% en peso de SO_3 ; 0,83% en peso de TiO_2 ; y 0,11% en peso de SiO_2 , el porcentaje restante corresponde a otros óxidos. Esta muestra posee una morfología irregular y las partículas en su interior son porosas [6].

Tabla 2. Resultados del análisis químico realizado a la muestra M2.

COMPUESTO	ANÁLISIS QUÍMICO % EN PESO
Al_2O_3	$94,68 \pm 0,11$
SO_3	$4,24 \pm 0,10$
TiO_2	$0,83 \pm 0,04$
SiO_2	$0,11 \pm 0,02$
Otros óxidos	$0,14 \pm 0,02$

En la Tabla 3, se presentan los resultados del análisis químico realizado a la muestra M3, la cual está constituida principalmente por alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2), con un 46,36 y 42,59% en peso, respectivamente. Esta muestra posee morfología esférica y el interior de las partículas es poroso [6].

Tabla 3. Resultados del análisis químico realizado a la muestra M3.

COMPUESTO	ANÁLISIS QUÍMICO % EN PESO
Al_2O_3	$46,36 \pm 0,25$
SiO_2	$42,59 \pm 0,25$
La_2O_3	$5,38 \pm 0,11$
V_2O_5	$1,33 \pm 0,06$
Fe_2O_3	$0,88 \pm 0,04$
NiO	$0,87 \pm 0,04$
TiO_2	$0,86 \pm 0,04$
Otros óxidos	$1,73 \pm 0,03$

De acuerdo a los datos obtenidos, Edward Restrepo y colaboradores concluyeron que los recubrimientos obtenidos a partir de los catalizadores M1 y M2 tratados están constituidos por Al_2O_3 - α y Al_2O_3 - γ , fases que confieren buenas propiedades mecánicas y buen desempeño tribológico, mientras que el recubrimiento de Al_2O_3 - SiO_2 obtenido a partir del catalizador M3 es amorfo y podría ser utilizado en aplicaciones donde se requiera de alta resistencia al choque térmico. Los recubrimientos elaborados a partir de la muestra M1, tienen excelente adherencia sobre sustratos de acero al carbono. Sin embargo, se requiere aumentar su espesor, con el fin de que sean evidentes los valores de dureza característicos en recubrimientos constituidos por Al_2O_3 - α y Al_2O_3 - γ ; mientras que los recubrimientos depositados a partir de las muestras M2 y M3 tienen excelente dureza. Sin embargo, se requiere trabajar en la modificación de la superficie del sustrato o deben ser depositados sobre una capa base para mejorar su adherencia [6].

Mauricio moreno, Martha Ferrer y colaboradores del grupo de investigación en cerámicas determinaron los parámetros necesarios para la elaboración de recubrimientos de Al_2O_3 , sobre aceros AISI 1020, utilizando como mecanismo de anclaje entre el sustrato y el cerámico una aleación a base de Ni, los polvos utilizados fueron comerciales y el método de deposición por aspersión con llama oxiacetilénica [7].

Se hizo un precalentamiento al sustrato a una temperatura aproximada de 130°C , lo que permite eliminar humedad y mejorar la adherencia. Se hace un primer recubrimiento por Rociado Térmico, con una aleación a base de Ni, encima de la cual se deposita una capa de óxido de aluminio [7].

Los polvos se caracterizaron utilizando XRD (difracción de rayos X), Fluorescencia de rayos X y su granulometría se obtuvo con dispersión láser. Los revestimientos

se analizaron por los siguientes métodos: EDS (espectroscopía de dispersión de energías), MEB (microscopía electrónica de barrido), OM (microscopía óptica) [7].

Los parámetros utilizados para la proyección del Ni y el Al_2O_3 , se encuentran consignados en las tablas 4 (A) y (B) respectivamente. Los procesos de recubrimiento se llevaron a cabo en el laboratorio de Materiales Cerámicos de la Universidad de Antioquia [7].

Tabla 4. (A) Parámetros de proyección del Ni, (B) Parámetros de proyección del Al_2O_3 .

A)	PARAMETROS	CANTIDAD	B)	PARAMETROS	CANTIDAD
	Flujo de Polvo	$27.36 \frac{\text{gr}}{\text{min}}$		Flujo de Polvo	$15.3 \frac{\text{gr}}{\text{min}}$
	Distancia de Proyección	14cm		Distancia de Proyección	10cm
	Presión O_2	58psi		Presión O_2	58psi
	Presión C_2H_2	10psi		Presión C_2H_2	10psi
	Presión N_2	40psi		Presión N_2	40psi
	Presión Aire	30psi		Presión Aire	20psi
	Escala de flujo O_2	34		Escala de flujo O_2	56
	Escala de flujo C_2H_2	55		Escala de flujo C_2H_2	62
	Escala de flujo N_2	$17 \frac{\text{l}}{\text{min}}$		Escala de flujo N_2	$17 \frac{\text{l}}{\text{min}}$
	Boquilla	SMN 10		Boquilla	SMN 30
	Velocidad Antorcha	10%		Velocidad Antorcha	10%
	Velocidad Portamuestras	10%		Velocidad Portamuestras	10%
	Pases de Precalentamiento	3		Pases de Precalentamiento	2
	Pases de Proyección	2		Pases de Proyección	8

Con los parámetros establecidos, y los recubrimientos obtenidos, luego de un análisis concluyeron que Los parámetros obtenidos para el recubrimiento de Ni son apropiados pues producen recubrimientos uniformes con baja porosidad no conectada, mientras que los parámetros para rociado de la alúmina deben revisarse ya que el recubrimiento obtenido es poco uniforme, poroso y de espesor irregular, esto es debido al alto punto de fusión de la alúmina y a la amplia distribución en la granulometría del polvo [7].

Sheng-kai y colaboradores utilizaron revestimientos de barrera térmica de Al_2O_3 con diferentes contenidos de TiO_2 las cuales fueron depositados sobre una aleación de aluminio 6061 por la técnica de deposición de plasma, los parámetros utilizados para la proyección se encuentran en la tabla 5. Los polvos utilizados fueron producidos por Xiandao plasma Powder Co., Ltd., China. Y el tamaño de las partículas de Ni (Al), AT3 y polvos AT13 fue 38-58 micras; el tamaño de las partículas de Al_2O_3 era de 25-45 micras. El equipo de pulverización de plasma utilizado en este trabajo fue producido por PRAXAIR. Después se aplicó un sand-blasting y un desengrasante al sustrato, posteriormente se fabricó una capa de unión de Ni (Al) con el espesor de aproximadamente 60 micras sobre el sustrato y una capa cerámica superior con el espesor de aproximadamente 160 micras [8].

Tabla 5. Parámetros de pulverización para la deposición de Al_2O_3 con diferentes contenidos de TiO_2 .

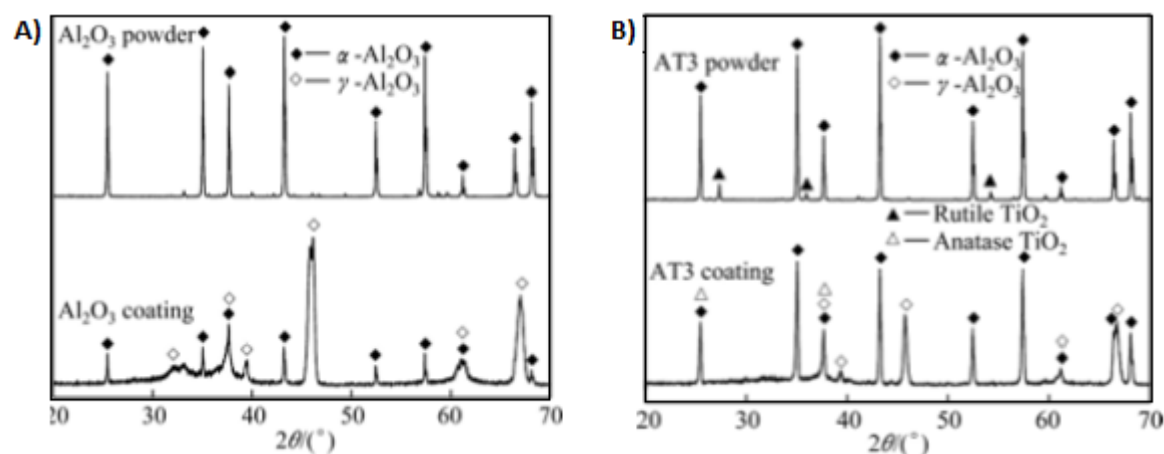
Powder	Primary gas (Ar) pressure/ $6,895 \times 10^3 \text{ Pa}$	Secondary gas (He) pressure/ $6,895 \times 10^3 \text{ Pa}$	Carrier gas (Ar) pressure/ $6,895 \times 10^3 \text{ Pa}$	Spray distance/ mm	Distance per step/ mm	Linear velocity/ (mms^{-1})	Powder feed rate/ (r min^{-1})	Number of cycles
Ni(Al)	50	40	40	80	4	100	2.3	1
Al_2O_3	50	40	40	80	4	100	5.0	1
AT3	50	40	40	80	4	100	5.0	1
AT13	50	40	40	80	4	100	5.0	1

Se utilizó un difractómetro de rayos X D8 para analizar la composición de la fase de los tres tipos de capas de cerámica y sus polvos. La velocidad de escaneo continuo se fija en el $10^\circ / \text{min}$. Las capas y polvos cerámicos se caracterizaron por microscopio electrónico de barrido JSM-6610LV [8].

La Figura 2 (A), muestra la comparación de la composición de fase entre Al_2O_3 en polvo y el recubrimiento. La fase en polvo de Al_2O_3 es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que las fases de recubrimiento de Al_2O_3 son $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En otras palabras, la transformación de fase se produce obviamente, con el fin de comparar el contenido relativo de las diferentes fases, la intensidad del pico de difracción más alto se define como 100, y el contenido relativo es la relación de la intensidad integrada de los principales picos de varias fases a la de la fase principal [8].

La Figura 2 (B) muestra la comparación de la composición de fase entre el polvo AT3 y el revestimiento. Como puede verse en la figura 2, las fases en polvo AT3 son $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 rutilo mientras que en el recubrimiento AT3 son $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y anatasa TiO_2 . Es decir que ocurre la transformación de fase también [8].

Figura 2. A) Comparación de la composición de fase Al_2O_3 en polvo y el recubrimiento, B) Comparación de la composición de fase entre polvo AT3 y recubrimiento.



La Tabla 6 da los contenidos relativos de diferentes fases en polvo de Al_2O_3 y el revestimiento, que se mide utilizando el método adiabático. Los contenidos relativos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en Al_2O_3 en polvo y el revestimiento son 0 y 95,59%, respectivamente. Esto se puede atribuir a la fase metaestable en el revestimiento que se forma después de rápido calentamiento y enfriamiento [8].

Tabla 6. (A) Contenidos relativos de diferentes fases en polvo de Al_2O_3 y el recubrimiento, (B) Contenido relativo de diferentes fases en polvo AT3 y revestimiento.

A)

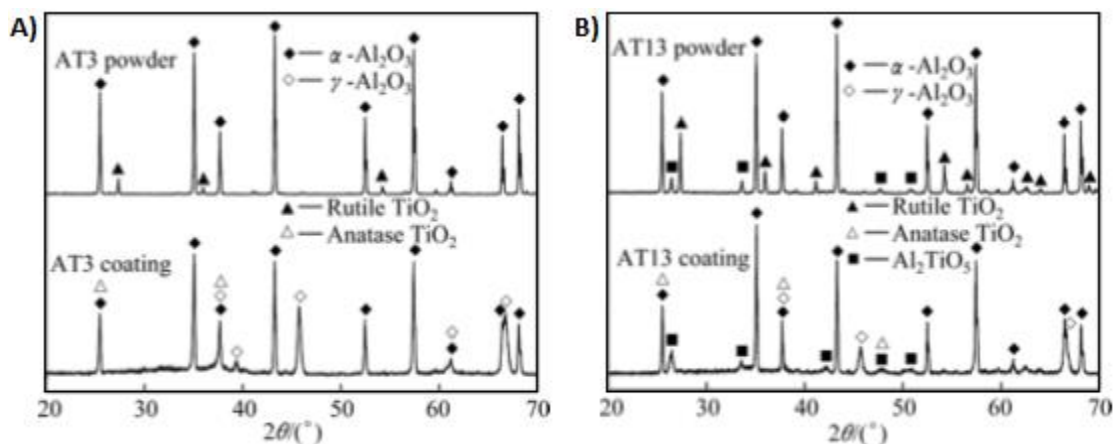
Sample	w(α -Al ₂ O ₃)/%	w(γ -Al ₂ O ₃)/%
Al ₂ O ₃ powder	100	0
Al ₂ O ₃ coating	4.41	95.59

B)

Sample	w(α -Al ₂ O ₃)/%	w(γ -Al ₂ O ₃)/%	w(Rutile TiO ₂)/%	w(Anatase TiO ₂)/%
AT3 powder	97.09	0	2.91	0
AT3 coating	45.01	52.00	0	2.99

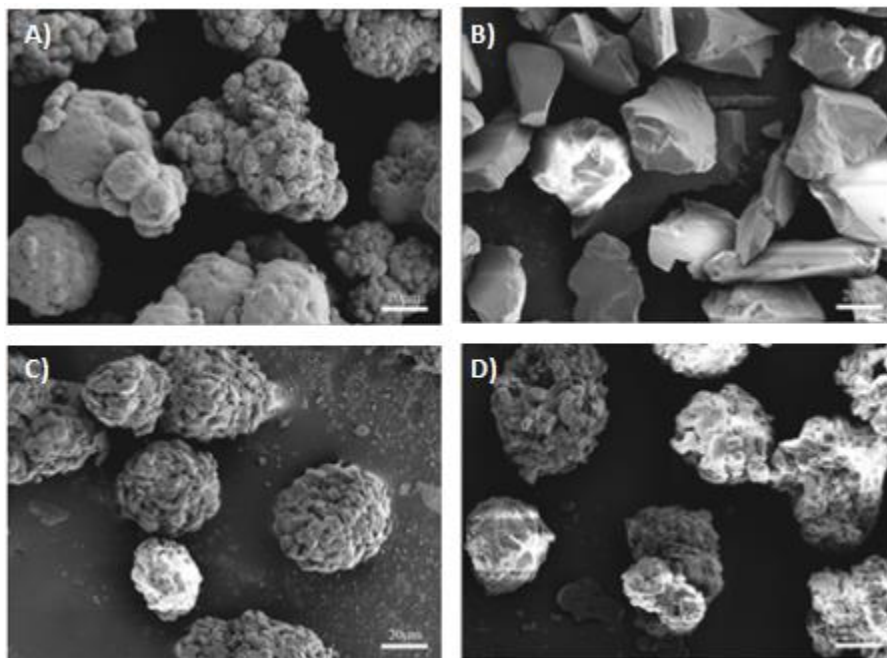
La Figura 3 (A) muestra que todo el TiO_2 rutilo se transforma en TiO_2 de anatasa y los contenidos relativos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en polvo AT3 y el revestimiento son 0 y 52%, respectivamente. Comparado con el recubrimiento de Al_2O_3 , sin embargo, el contenido relativo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el recubrimiento de AT3 disminuye. La Figura 3 (B) muestra la comparación de la composición de fase entre AT13 polvo y revestimiento. Las fases en polvo AT13 incluyen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 rutilo y Al_2TiO_5 mientras que en recubrimiento AT13 son $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 anatasa y Al_2TiO_5 [8].

Figura 3. A) Comparación de fase composición entre polvo AT3 y el revestimiento, B) comparación de la composición de fase entre AT13 y revestimiento.



La Figura 4 muestra las imágenes SEM de todos los polvos. Se puede observar que la forma de Al_2O_3 es blocky y otros tienen la forma de clúster.

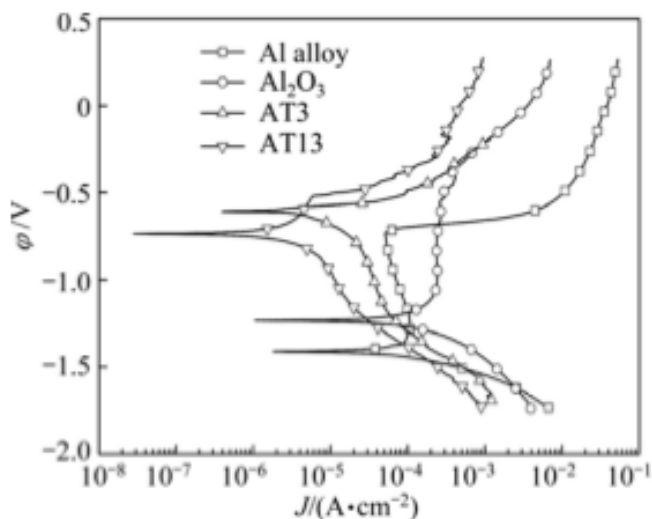
Figura 4. Imágenes SEM de todos los polvos A) Ni(Al), B) Al_2O_3 , C) AT3, D) AT13.



La Figura 5, muestra las curvas potenciodinámicas de las cuatro muestras (Al sustrato, recubrimiento de Al_2O_3 , de recubrimiento y revestimiento AT3 AT13). Los OCPs del sustrato, recubrimiento de Al_2O_3 , recubrimiento y revestimiento AT3 AT13 son -0.78, - 0.80, -0.88 y -0.87 V, respectivamente. Lo que indica que su resistencia a la corrosión se mejora con la protección del revestimiento [8].

Como se puede ver en la figura 5, las curvas potenciodinámicas de sustrato y Al_2O_3 tienen regiones de pasivación, que demuestra que han sido sometidos a fenómenos de pasivación. En general, el sustrato de Al es fácil de ser pasivado, y el Al_2O_3 denso no debería tener pasivación. Sin embargo, el recubrimiento de Al_2O_3 en este trabajo también presenta pasivación. La posible razón es que el recubrimiento Al_2O_3 tiene una alta porosidad que conduce a un medio corrosivo.

Figura 5. Curvas potenciodinámicas de las cuatro muestras: Al sustrato, recubrimiento de Al_2O_3 , de recubrimiento y revestimiento AT3 AT13.



Con el aumento del contenido de TiO_2 en el polvo, se mejora la resistencia a la corrosión de revestimiento. Las posibles razones son que el punto de fusión y fragilidad de TiO_2 son inferiores a los de Al_2O_3 , por lo que es fácil para el TiO_2 dispersarse en el sustrato de Al_2O_3 frágil durante la pulverización, en el que estas fases de TiO_2 desempeñan un papel de agujero de sellado, la liberación de la tensión y la reducción de grietas. Con el mismo espesor, la propiedad de aislamiento térmico de los recubrimientos disminuye con el aumento del contenido de TiO_2 en forma de polvo. Las posibles razones son que TiO_2 tiene una conductividad térmica más alta que Al_2O_3 , y estos recubrimientos tienen diferentes porosidades [9].

Si observamos, hay poca información acerca de llevar un control en el tiempo de precalentamiento y rugosidad en el momento de hacer el proceso de proyección, siendo factores muy importantes para generar un recubrimiento con buenas propiedades mecánicas, físicas y químicas y poderlo aplicar en barreras térmicas.

El tiempo de precalentamiento del sustrato y la rugosidad son factores muy importantes porque permiten activarlo para llevar a cabo el proceso de proyección en condiciones óptimas en las que sucede la interacción química intensa entre el material del sustrato y recubrimiento.

El tiempo de precalentamiento tiene fuerte influencia en la calidad del aplastamiento de partículas, y como consecuencia, en la microestructura del recubrimiento. Cuando el sustrato es de acero inoxidable, se calienta por encima de la temperatura de transición, mejorando la adherencia del recubrimiento. La primera explicación de este fenómeno es la presencia de absorbentes y condensados en la superficie que se eliminan en el momento del precalentamiento. La otra explicación procede de la naturaleza y la morfología del

óxido que se forma en la superficie del acero inoxidable. Este óxido modifica la mojabilidad de las partículas sobre el sustrato [10].

4. MARCO TEORICO

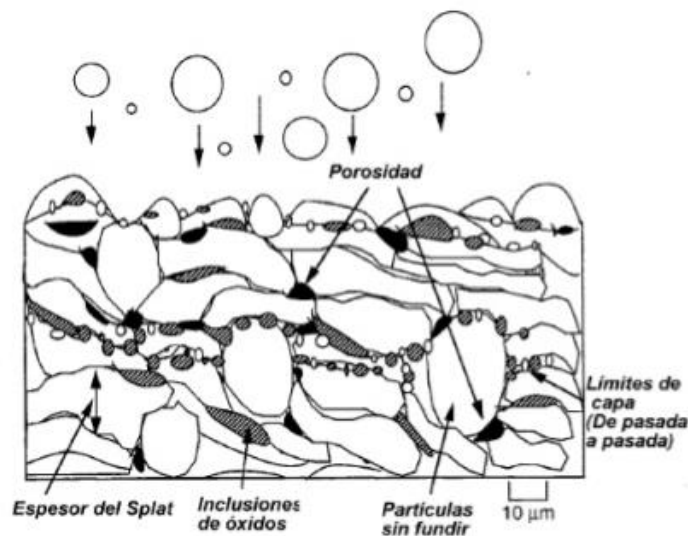
4.1 GENERALIDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS

4.1.1 Recubrimientos de barrera térmica

Los recubrimientos de barrera térmica (TBC's Thermal Barrier Coating) están diseñados para reducir la transferencia de calor y se pueden usar una gran variedad de materiales para formarlos. Principalmente, se utiliza la cerámica. Es fundamental una selección adecuada de materiales para el funcionamiento general de la capa; estas barreras térmicas reducen las tensiones térmicas en los materiales y las altas temperaturas a los que se ven sometidos los materiales base [11].

El recubrimiento es el que proporciona excelentes propiedades aislantes y mejora la resistencia a la oxidación/corrosión que presentan los materiales que operan a elevadas temperaturas en un medio agresivo de trabajo. Los recubrimientos de barrera térmica consiguen una mayor protección, disminuyendo la fatiga térmica del componente al reducir las temperaturas a las que se exponen, la figura 6 muestra la estructura del recubrimiento por proyección térmica [11].

Figura 6. Estructura del recubrimiento por proyección térmica [11].



Los recubrimientos con aplicaciones en barreras térmicas se pueden considerar como un sistema complejo, en el que se deposita un anclaje mecánico sobre un sustrato metálico y sobre él, una capa cerámica, como aislante térmico suele emplearse ZrO_2 estabilizada debido a su reducida conductividad térmica (0,8-1,5 W/ m·K) [12].

4.2 PROYECCION TERMICA

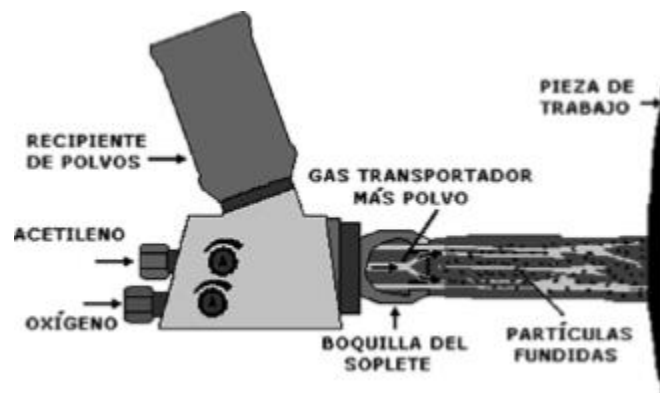
4.2.1 Descripción del proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica

La proyección térmica es un método rápido, barato y universal que permite crecer un depósito sobre un sustrato por solidificación del material de aporte [13].

Los recubrimientos aplicados por la tecnología de proyección térmica son formados por la deposición de capas sucesivas de splats que provienen de la fusión del material de partida en forma de polvo o alambre (millones de partículas por cm^2/sec) que se aplanan y solidifican, resultando en una macro estructura conocida como lamela o splats la cual está anclada mecánicamente a las irregularidades de la superficie. La estructura típica de un recubrimiento por rociado térmico es la unión cohesiva de láminas del material rociado, en combinación con inclusiones de óxidos, micro grietas, partículas sólidas y porosidad [14, 15, 16].

Este proceso proyecta material fundido debido a la combustión del oxi-combustible, produciendo recubrimientos porosos y con limitaciones de adherencia, a cambio de ello, es la técnica más económica del mercado. Las antorchas de rociado térmico por llama, en su mayoría, pueden ser adaptadas para usar diversas combinaciones de gases, con el fin de obtener una optimización de los costos y la calidad del recubrimiento. Los gases comúnmente usados son acetileno, propano, gas metil-acetileno-propadieno e hidrógeno, combinados conjuntamente con oxígeno, la figura 7 muestra el esquema del proceso de proyección térmica por llama utilizando polvos [17].

Figura 7. Esquema del proceso de rociado térmico por llama con polvos [18].



Para la realización estos recubrimientos mediante esta técnica, se utiliza un equipo de proyección que es conocido como TeroDyn 2000, el cual es un excelente sistema para aplicar una gran variedad de metales, polímeros y cerámicos en polvo. Al aplicar un alto poder calorífico permite realizar recubrimientos de calidad superior con un alto rango de depósito [19].

Este equipo cuenta con un módulo de inyección de polvo. Dicho módulo cuenta con seis orificios de inyección de polvo, cada uno de diferente tamaño. Estos orificios regulan la cantidad de polvo que es inyectado a la pistola. Además cuenta con una boquilla de salida RL200, a través de la cual salen los gases y el polvo de trabajo. Y un módulo Rotojet, que es por donde sale el aire a presión y ayuda a direccionar el polvo hacia la superficie del sustrato, la figura 8 muestra la pistola terodyn 2000 utilizada en el proceso de proyección por llama oxiacetilénica [19].

Figura 8. Pistola Terodyn 2000 utilizada en el proceso de proyección por llama oxiacetilénica.



4.2.2 Mecanismo de formación entre el recubrimiento y el sustrato

El material fundido o parcialmente fundido es proyectado sobre el sustrato con una alta energía cinética y térmica, formando un recubrimiento compacto por agregación de las partículas proyectadas.

La figura 9 muestra el esquema de formación de las capas de las partículas proyectadas sobre el material base; el primer mecanismo es el de generar la proyección de las partículas hacia el sustrato; el segundo, la partícula impacta sobre la superficie a proteger; y como fase final, se establece el mecanismo de anclaje entre la partícula proyectada y el sustrato que depende de la preparación superficial de éste último. Este esquema de formación queda condicionado a la presentación del recubrimiento en forma de alambre o polvo, así mismo seguido de un calentamiento y proyección de las partículas a velocidades y presiones en función de los equipos y tecnologías [19].

Figura 9. Esquema de formación de la capa.

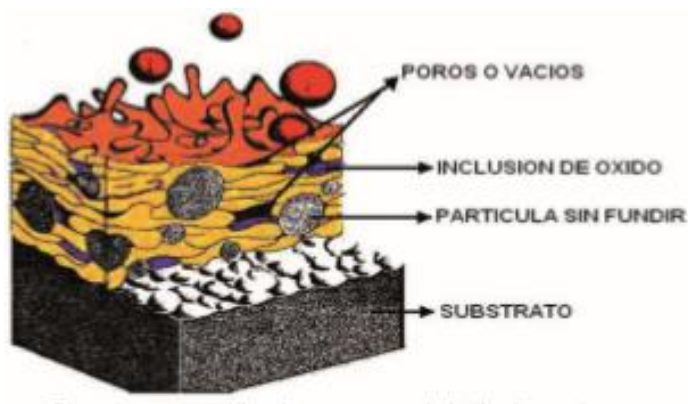


4.2.3 Mecanismo de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato

Los mecanismos de adhesión en la interface recubrimiento y sustrato, por lo general se hacen de tres formas: unión mecánica, unión metalúrgica y unión física: La figura 10 es una representación esquemática de los posibles defectos que se pueden presentar en un recubrimiento obtenido por proyección térmica, dependiendo de los mecanismos de adhesión.

En función del material depositado, del sistema de proyección térmica elegido y de los parámetros del proceso, se obtendrá una superficie con características específicas de porosidad, dureza, rugosidad, resistencia al desgaste o a la corrosión [20].

Figura 10. Defectos típicos de un recubrimiento obtenido por Proyección Térmica.



4.2.3.1 Sustrato

De la misma forma que los materiales proyectados, los sustratos o materiales base que se pueden utilizar en la técnica de proyección térmica son de tipo metálico y no metálico. Se pueden clasificar de la siguiente manera: a) todos los metales y aleaciones: (todo tipo de aceros, fundición gris y nodular, aleaciones de Ni y Co, metales ligeros y sus aleaciones, cobre y sus aleaciones); b) materiales no metálicos: (materiales cerámicos, ciertos polímeros, materiales compuestos, biomateriales y materiales biológicos) [20].

4.2.3.2 Materiales proyectados

Los recubrimientos por proyección térmica se pueden aplicar prácticamente a todas las formas de superficies metálicas y no metálicas, incluyendo la madera, vidrios y papel; el recubrimiento más frecuente es el acero, como material ferroso, y níquel, titanio, aluminio, cobre y magnesio entre otros, junto con sus respectivas aleaciones como materiales no ferrosos [20].

A continuación se realiza una clasificación general por el grupo funcional de materiales: Metales Puros (Mo, Ti, Ni, Ta, Al, Zn, etc.), Aleaciones (Ni-Cr, Ni-Cr-Al-Y, Fe-Cr-B-SiC, aceros, bronce, etc.), Cerámicas (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , WC etc.), Cermets ($\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$, CW/Co , $\text{ZrO}_2/\text{Ni-Al}$), Polímeros (poliéster, polietilenos), Materiales Biocompatibles (hidroxiapatita) [20].

4.2.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS APLICADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

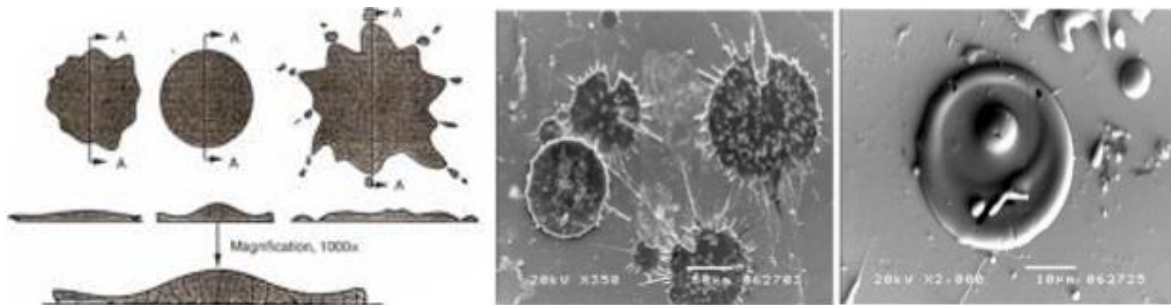
4.2.4.1 Splats

Las características propias del proceso de proyección como la microestructura determinan las propiedades de recubrimiento. La estructura de partículas laminares, partículas no fundidas, poros, inclusiones de óxidos, fases y grietas son determinantes.

Los recubrimientos se componen de estructura densa propia de los polvos micro y nanométricos, y además de la unión de las partículas aplanadas paralelas al sustrato (splats), grietas y poros propios de esta capa.

“Splat” se le llama a la partícula fundida después de ser aplanada, que se genera en el momento en que las partículas proyectadas golpean al sustrato, como se muestra en la Figura 11. Muchas de estas láminas se superponen y se adhieren unas con otras, solidificándose y generando un recubrimiento. Así, es como el Splat, es la estructura básica de la construcción de un recubrimiento depositado por proyección térmica que son creadas cuando las partículas son fundidas y aceleradas e impactan en una superficie preparada como se mostró en la Figura 11. Las gotas fundidas que llegan son generalmente esféricas, y al impactar con la superficie del sustrato se aplanan y llenan los intersticios subyacentes (si estos huecos no se solapan, quedan espacios entre las láminas) y aparecen poros que van a formar parte del recubrimiento [21].

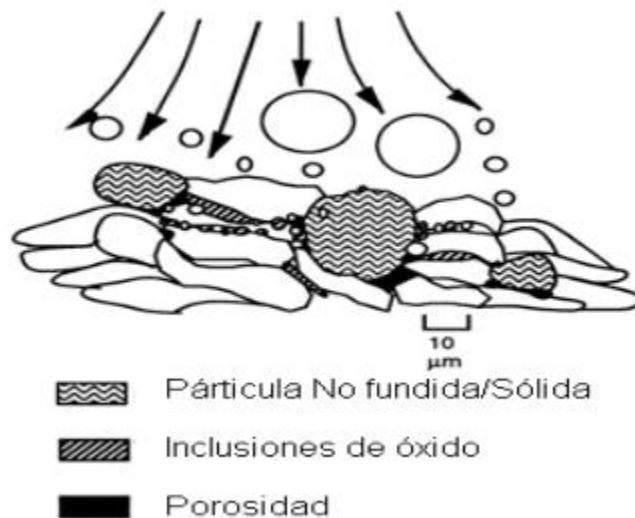
Figura 11. Representación típica de la morfología de una partícula fundida después de ser aplanada, Estructura laminar o splats.



4.2.4.2 Porosidad

Otra característica importante que influye fuertemente en las propiedades de un recubrimiento es la porosidad. Esta puede ocasionar una pobre cohesión en el revestimiento y permitir un mayor índice de desgaste y corrosión. Se asocia generalmente con un alto número de partículas no fundidas o resolidificadas que quedan atrapadas en el recubrimiento, como se muestra en la figura 12. Las porosidades abiertas pueden interconectar a la interfaz de recubrimiento, permitiendo el paso de un electrolito y posteriormente producir el ataque del material base [22].

Figura 12. Defectos típicos de un recubrimiento depositado por la técnica de proyección térmica.



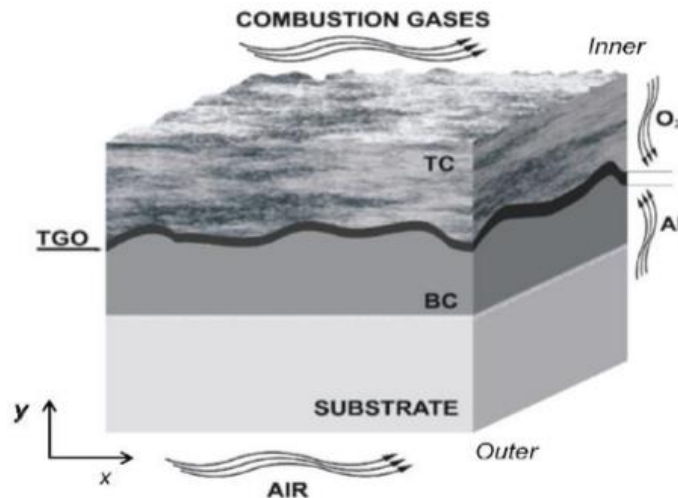
En la microestructura de los recubrimientos, las laminillas que no tienen una totalidad de contacto entre ellas mismas, forman regiones de no contacto, que según la bibliografía son poros físicamente reducidos, poros que presentan tamaños aproximadamente entre 0.01-0.1 μm y con áreas reales de contacto de un 20%. Por esto es muy importante controlar o poder disminuir el porcentaje de poros y aumentar el área real de contacto para obtener buenas propiedades mecánicas [23].

4.2.5 Capa de anclaje

La capa de anclaje Bond Coat (BC) es una capa de transición colocada entre la Top Coat (TC) y el sustrato, como se mostró en la Figura 13. La función de esta capa es mejorar la adhesión entre la TC y el Sustrato, y proteger de los efectos corrosivos. Ésta capa de anclaje es una superficie altamente resistente a la oxidación, suele tener un espesor entre 65-150 μm y es fundamental para evitar el desprendimiento de todo el recubrimiento. Además, disminuye la diferencia de

expansión térmica entre el sustrato y la capa cerámica. Esta capa suele ser de aleaciones como NiCrAlY o NiCoCrAlY y pueden estar depositadas por el mismo método que la capa superior [24].

Figura 13. Esquema del sistema de barrera térmica (TBC).



4.2.6 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES DE RECUBRIMIENTO

El presente trabajo se desarrolla sobre recubrimientos cerámicos del sistema Alúmina/Titania. Según la clasificación presentada anteriormente estos recubrimientos tienen el propósito de proteger el material contra el desgaste, además de ser aptos para el servicio en altas temperaturas y medios corrosivos. Las propiedades físicas que les permiten ser utilizados para estas aplicaciones se detallan en la Tabla 7 [25].

Tabla 7. Propiedades de los materiales cerámicos.

Propiedad/Material	Alúmina	Titania
Densidad, 10^3 kgm^{-3}	3.96	4.25
Microdureza Knoop, MPa	20.4 (2100)*	10.8 (1100)*
Módulo de Young, GPa	390	280
Coefficiente de Poisson	0.23	-
Tenacidad, MPa	300	70 - 100
Resistencia a la compresión, MPa	3400	800 - 1000
Resistencia a la flexión, MPa	500 - 600	350
Tenacidad de fractura K_{IC} , $\text{MPam}^{1/2}$	4.9	-
Conductividad térmica $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	35	8.3
Calor específico, $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	920	785
Coef. de expansión térmica, $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	7.1	8.8
Resistividad eléctrica, $10^{12} \Omega\text{m}$	1	-
Temperatura de fusión, $^\circ\text{C}$	2050	1840
Máxima temperatura de trabajo, $^\circ\text{C}$	1800	700

4.2.6.1 Alúmina

Es el nombre con el que antiguamente se conocía al óxido de aluminio (Al_2O_3). Es un polvo blanco, que funde a 2072°C y cuyo punto de ebullición se sitúa en los 2980°C , siendo insoluble en agua. En la naturaleza encontramos otra forma de óxido de aluminio, cuyas características principales son la de presentar un aspecto cristalino y de dureza considerable. Esta forma se le conoce con el nombre de corindón cuyo punto de fusión se sitúa alrededor de los 2015°C .

El óxido de aluminio Al_2O_3 pertenece al sistema trigonal y presenta siguientes modificaciones polimorfas [26, 27]:

- α – corindón, hexagonal, romboédrica.
- γ - sistema cúbico análogo al de la estructura de espinela.
- δ – ortorrómbica.
- θ – monoclinica.
- η - sistema cúbico análogo al de la estructural de espinela.
- κ – ortorrómbica.
- χ – cúbica, c.c.c.
- β – hexagonal.

α - Al_2O_3 o corindón es la única modificación polimorfa estable y libre en la naturaleza. Todas las demás se transforman en ella al calentar hasta 1200°C . No es higroscópico, muy estable químicamente, y reacciona muy lentamente con ácidos y álcalis, incluso a bajas temperaturas.

4.2.6.2 Titania

El óxido de titano, TiO_2 existe en tres modificaciones polimorfas: rutilo, anatasa y brookita. Los miembros del grupo del rutilo son isoestructurales con el grupo espacial $P4s/mnm$. En la estructura del rutilo el Ti^{4+} está localizado en el centro de los octaedros de oxígeno, cuyas aristas están compartidas formando cadenas paralelas al eje c . Estas cadenas poseen enlaces cruzados compartiendo los vértices octaédricos. Cada oxígeno está enlazado con 3 iones de titanio. El hábito cristalino prismático de los minerales del grupo del rutilo es una consecuencia de la distribución de los octaedros en cadenas [28, 29].

4.2.6.3 Níquel

El interés industrial hacia materiales de alto desempeño, como el Níquel (Ni) ha crecido progresivamente gracias a su buen desempeño en condiciones de desgaste, corrosivas, de alta temperatura así como su aporte en la adherencia para evitar la delaminación de los recubrimientos; los últimos desarrollos en cuanto a la aplicación de éstos materiales han estado direccionadas a su utilización como recubrimiento, por lo que técnicas como la proyección térmica empiezan a ser utilizadas para la obtención de éstos sobre superficies metálicas.

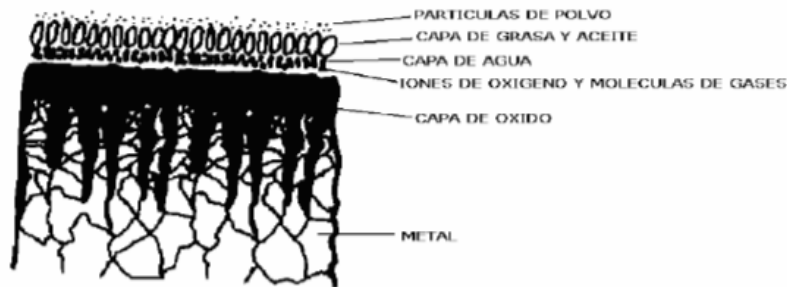
4.2.7 CONTROL DE VARIABLES DE PROCESO

4.2.7.1 Limpieza

Antes de proceder a la realización de un recubrimiento y después del proceso de conformado es necesario eliminar los contaminantes que debido a los procesos de fabricación se han adherido a los materiales. La eliminación de los contaminantes existentes en los materiales no es, por lo general, un proceso sencillo, ya que suelen presentarse los materiales con dos o más tipos de contaminantes que normalmente no pueden eliminarse con los mismos tipos de productos debido a su diferente naturaleza.

Es importante que el grado de limpieza de la superficie sea mantenido hasta la proyección térmica o la generación de la rugosidad. Por lo tanto, la superficie debe ser protegida contra la manipulación inadecuada y las contaminaciones de la superficie. La figura 14 muestra una superficie de manera esquemática.

Figura 14. Superficie metálica real con capas de contaminación [30].



4.2.7.2 Rugosidad

La rugosidad de la superficie de un recubrimiento por proyección térmica puede reflejar el grado de fusión y la fuerza con que las partículas llegan al sustrato, es decir, refleja el grado de compactación y aplanamiento de las partículas durante la formación de la capa. Por lo tanto, una rugosidad suave es el reflejo de un buen aplanamiento de las partículas, lo que permite un mejor contacto y anclaje entre las partículas (a nivel microscópico) incrementando la cohesión entre capas del recubrimiento y disminuyendo su porosidad [30].

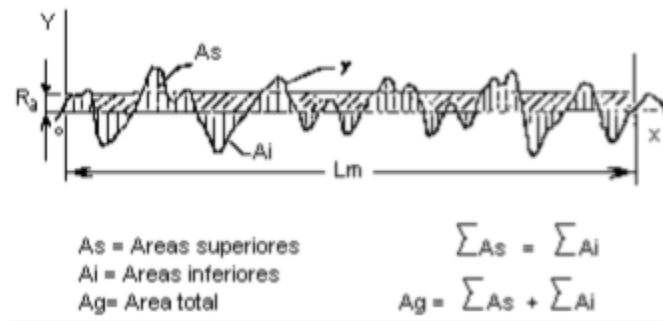
El mejoramiento de la cohesión de las partículas y disminución de la porosidad, incrementará la microdureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos [8]. Es así como la rugosidad superficial puede ser un reflejo de la estructura transversal del recubrimiento, de sus propiedades mecánicas y del desempeño especialmente en condiciones tribológicas [30].

4.2.7.2.1 Parámetros de rugosidad:

Uno de los parámetros de rugosidad importantes para la medición de la profundidad es R_a .

La rugosidad media aritmética (R_a) Conocido también como CLA (Center Line Average, de Inglaterra), AA (Aritmetical Average de U.S.A.) y h_m (término usado por las normas IRAM). Está definido como la media aritmética de los valores absolutos de las coordenadas de los puntos del perfil de rugosidad en relación a la Línea Media dentro de la longitud de medición L_m , (Ver Figura 15).

Figura 15. Perfil de Rugosidad



Ventajas del parámetro Ra:

- Es el parámetro más utilizado en todo el mundo.
- Es un parámetro aplicable a la mayoría de los procesos de fabricación.
- Debido a su gran utilización, casi la totalidad de los equipos presentan este parámetro, en forma analógica o digital.
- Las marcas inherentes al proceso de mecanizado no alteran sustancialmente su valor.
- Para la mayoría de las superficies la distribución está de acuerdo con la curva de Gauss y es generalmente observado que el valor de Ra, da un buen parámetro estadístico que caracteriza la distribución de amplitud.

4.2.7.3 Distancia boquilla-sustrato

La distancia boquilla-sustrato, es la distancia entre la extremidad de la antorcha y el sustrato, esta varía normalmente entre 120 a 250 mm. Con un ángulo de trabajo usualmente de 90 ° (llama perpendicular al sustrato), lo cual puede ser variable en función de la forma del sustrato [31].

4.2.7.4 Patrón de rociado

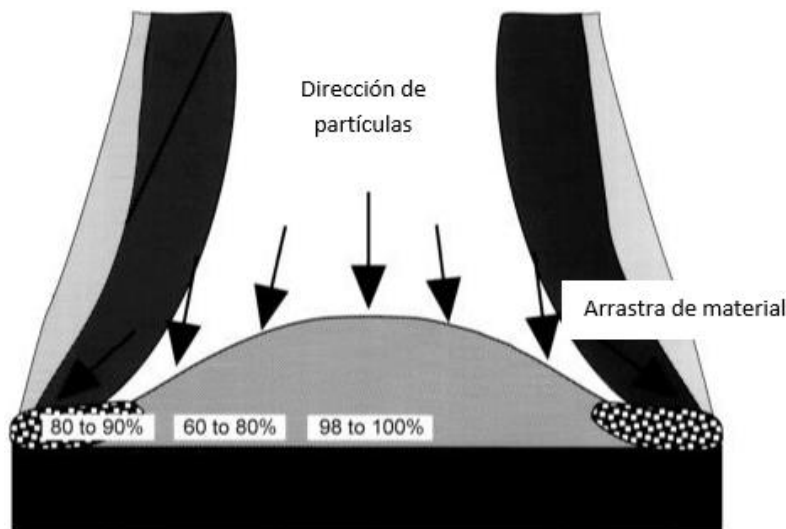
Las operaciones, los parámetros y variables de los procesos para la obtención de recubrimientos por proyección térmica incluyen:

- Patrón de rociado.
- Control en el aumento del espesor del recubrimiento.
- Variaciones en el proceso derivadas de la geometría de la pieza a recubrir.
- Control de la temperatura en la intercara recubrimiento-sustrato.
- Movimiento relativo entre la antorcha y el sustrato.
- Eficiencia de deposición.

Las partículas ubicadas en cualquier posición en el chorro, impactarán virtualmente al mismo tiempo, formando de este modo el llamado patrón de rociado del recubrimiento en el sustrato [32].

La Figura 16 muestra un corte transversal del patrón de rociado. En una vista paralela a la superficie del sustrato el patrón de rociado tiene una forma oval o circular. Los depósitos más rápidos y densos se forman debido a la acción de la parte central del chorro, lugar en el que se tiene una mayor fracción de la distribución de partículas y un mayor grado de derretimiento de éstas. Mirando de manera radial a partir del centro del patrón, encontramos un aumento en la porosidad debido a la presencia de las partículas más gruesas (quizá semifundidas) y a la acción de ángulos de impacto menores a 90° [32].

Figura 16. Patrón de rociado, se ilustra la deposición de las partículas.



4.2.8 CARACTERIZACION DE SUPERFICIES

4.2.8.1. Resistencia al desgaste

El desgaste es definido como el proceso de eliminación de material de una superficie sólida, como un resultado del movimiento relativo de esta superficie respecto a otra en contacto. En el proceso de desgaste, el material puede ser eliminado de la superficie y expulsado o puede resultar transferido a la otra superficie o también puede romperse y quedar atrapado dentro del contacto como una superficie a otra, la pérdida de masa o volumen neto de la interface sería cero, aunque una de las superficies será desgastada [31]. Además, hay varios tipos de desgaste [31]:

Desgaste adhesivo: En los puntos de contacto real puede resultar una adhesión instantánea entre las asperezas de las dos superficies en contacto, y al entrar en movimiento, la cresta la adhesión entre los contactos se rompe generando fragmentos. Estos fragmentos pueden quedar adherido y transferidos a la otra superficie o bien desprenderse y ser partículas de desgaste libres.

Desgaste abrasivo: Ocurre cuando partículas duras (tercer cuerpo) o asperezas de la superficie con mayor dureza del par tribológico, se deslizan sobre las superficies más suaves y producen deformación plástica y fractura.

Desgaste por fatiga: A causa de los repetidos ciclos de carga y descarga a los que están sometidas las superficies de los materiales se puede inducir la formación de grietas superficiales o sub-superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclos resultarán en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes agujeros en la superficie.

Desgaste químico: Sucede cuando el deslizamiento entre dos superficies tiene lugar en un ambiente corrosivo produciendo remoción de material y formación de debris. Por ejemplo el oxígeno del aire y la humedad relativa promueven el desgaste por oxidación. La formación de capas de óxido por la reacción con el ambiente y la acción deslizante produce el desgaste de la superficie a causa de la combinación simultánea de los dos procesos.

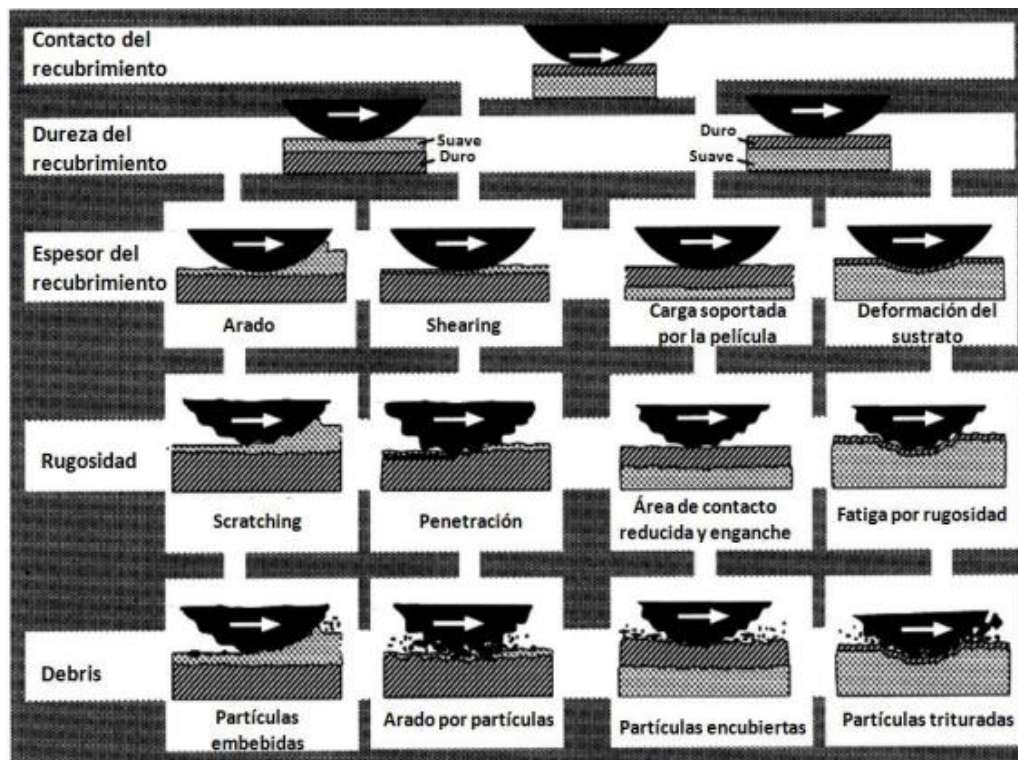
Desgaste por vibraciones “fretting”: Ocurre cuando hay un movimiento oscilatorio de baja amplitud en dirección tangencial entre superficies en contacto que están nominalmente en reposo (amplitud de oscilación desde nanómetros hasta unos pocos micrómetros). Se puede considerar como una forma de desgaste adhesivo o abrasivo, donde la carga normal causa adhesión entre asperezas y el movimiento oscilatorio causa su ruptura.

El modo dominante de desbaste puede cambiar de uno a otro por razones que incluyen cambios en las características superficiales del material y las respuestas superficiales dinámicas causadas por el calentamiento por fricción y el desgaste [31]. El desgaste ocurre debido a la aparición de fenómenos mecánicos y de fenómenos químicos. El desgaste por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica ocurre mediante eliminación gradual de material en numerosas porciones diminutas que pueden variar enormemente en su tamaños desde niveles atómicos hasta micras [31].

4.2.8.1.1. Mecanismo de desgaste en películas delgadas

En los recubrimientos, el estado de esfuerzos residuales son determinantes en el comportamiento tribológico cuando están en contacto con otras superficies. Los cuatro parámetros principales que controlan este comportamiento son: la relación de dureza entre el recubrimiento-sustrato, el espesor, la rugosidad, el tamaño y la dureza del debris (ver figura 17).

Figura 17. Condiciones del contacto macro mecánico para distintos mecanismos que influyen cuando una superficie dura se desliza sobre un recubrimiento.



4.2.8.2 Adherencia

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM), que indica normas y métodos para el control de materiales, define la adherencia como la condición en la cual dos superficies son unidas por fuerzas de valencia o por anclaje mecánico o ambas.

La buena adherencia es un requisito fundamental de cualquier sistema de proyección térmica, y está determinada por una gran cantidad de factores, muchos de los cuales son difíciles de controlar si el proceso no se controla cuidadosamente. En ingeniería, la adherencia es la fuerza física de una interfaz entre las regiones de un sistema, las cuales se encuentran en los límites de grano de los sólidos en contacto de los sistemas.

La falta de adherencia causa la separación de los materiales o cerca de la intercara sobre un área, generalmente bajo tensión [9]. La buena adherencia se logra cuando la región de la interfaz no falla bajo condiciones de servicio de la pieza, ni en los niveles bajos de esfuerzos bajo tensión en la fabricación de la misma [32].

La adherencia es determinada por la naturaleza de las tensiones que aparecen en la interfaz y la energía necesaria para propagar la fractura. La buena adherencia es promovida por la alta resistencia a la fractura de los materiales, baja concentración de defectos, y bajo gradientes de tensión.

La baja adherencia puede atribuirse al bajo grado de vinculación química, pobre contacto interfacial, defectos, y tensiones. La pérdida de adherencia puede también ocurrir debido a otros factores por ejemplo: corrosión o solución en contacto con la interfaz del material, generación de defectos, difusión o precipitación de especies en la interfaz [32].

4.2.8.4 Resistencia a la corrosión

Los metales, los cerámicos y los plásticos son todos propensos a sufrir una forma de corrosión. La palabra corrosión misma, por lo general, se refiere al deterioro de metales y cerámicos, en tanto que un fenómeno similar en los plásticos se conoce comúnmente como degradación.

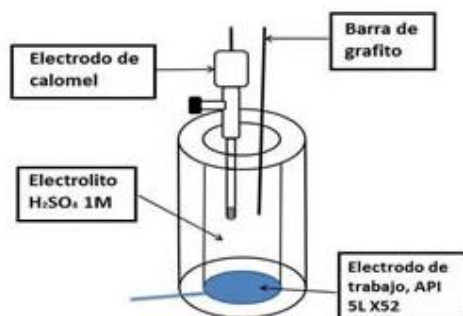
La resistencia a la corrosión es un aspecto importante en la selección de los materiales para aplicaciones en la industria química, de alimentos, petrolera, manufactura, etc. La corrosión no sólo ocasiona el deterioro de la superficie de los componentes y de las estructuras, también reduce su resistencia e integridad estructural. La resistencia a la corrosión depende del entorno particular y de la composición del material, los medios corrosivos pueden ser químicos (ácidos, álcalis y sales), el entorno (oxígeno, contaminación y lluvia ácida) y el agua (dulce o salada). Los metales no ferrosos, los aceros inoxidables, y los materiales no metálicos, por lo general tienen una elevada resistencia a la corrosión. La corrosión puede ocurrir en toda una superficie, o estar localizada; esto se conoce como picado. Puede ocurrir a lo largo de las fronteras de grano de los metales como una corrosión intergranular, y en la interfaz de las uniones atornilladas y remachadas, como corrosión por cavidades [34].

4.2.8.4.1 Curvas de polarización Tafel

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

Para establecer un esquema de polarización (figura 18), los electrodos habituales que se emplean son los electrodos en estudio (el electrodo de “trabajo”, en este caso los recubrimientos a analizar), electrodos de referencia y el contra electrodo que se suele ser de platino [35].

Figura 18. Esquema de la celda de corrosión utilizada en la prueba.



4.2.8.6 Pin sobre disco

El ensayo de pin sobre disco consiste en un disco sujeto con prensas que gira sobre un eje ajustado a un motor, un brazo tipo palanca sujeta el vástago que sostiene el pin y las cargas para permitir que el pin sea forzado contra el disco giratorio con una carga controlada. La pista de desgaste en el disco es un círculo, envolviendo múltiples pasos de desgaste sobre el mismo camino. El equipo contiene un sistema de medición de fuerza de fricción, como una celda de carga, que permite determinar el coeficiente de fricción en cada instante de durante el deslizamiento [36].

Del experimento se pueden determinar, las etapas del coeficiente de fricción con respecto a los ciclos, y por tanto la vida útil del recubrimiento, el coeficiente de desgaste en términos de $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, y por medio de un microscopio, ya sea óptico o electrónico, se pueden identificar los modos de falla y los mecanismos de desgaste. Este último ensayo depende de las propiedades estructurales del recubrimiento y la composición química, las propiedades superficiales y las propiedades mecánicas tanto del sustrato y la película, como del contrapar.

5. METODOLOGIA

5.1 Preparación de probetas

El material del sustrato que se utilizó fue un acero AISI 316L, la composición química se muestra en la tabla 8.

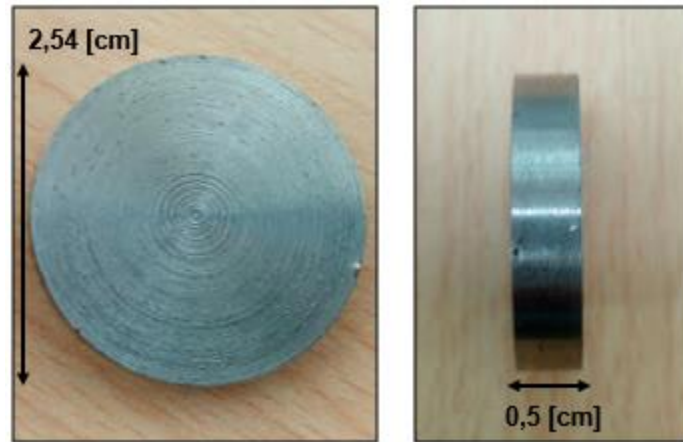
Tabla 8. Composición química del acero inoxidable AISI 316L [wt%].

Material	%Cr	%Ni	%Mo	%C	%Si	%Mn
316L	16,0018	10,0014	2,0020	0,0300	1,0000	2,0000

El acero 316L se obtuvo de manera comercial en forma de barra cilíndrica de 2,54 cm de diámetro la cual se corta y se rectifica para obtener probetas de 0,5 cm de

espesor. Las probetas fueron cortadas con un torno marca LAOYING modelo CQ6230, ver figura 19.

Figura 19. Sustrato de acero inoxidable AISI 316L.



5.1.1 Rugosidad

Antes del proceso de deposición, una vez que se hayan establecido las dimensiones de las probetas se debe tener en cuenta que la superficie del sustrato se debe adecuar antes de depositar el material, debido a que de este dependerá en gran medida el desempeño del recubrimiento debido a la adherencia que se genera en la interface, por esta razón se realizó un sanblasting para generar una buena rugosidad al sustrato, este consistió en arrancar material de la superficie mediante el impacto de las partículas abrasivas impulsadas con flujo de aire comprimido.

El proceso del sandblasting se llevó a cabo con una pistola sandblast de la marca CRAFTSMAN con boquilla de cerámica de 3/32 [pulg], la pistola se muestra en la figura 20.

Figura 20. Pistola de sand blast marca CRAFTSMAN.



El material abrasivo que se utilizó en el proceso de sand blast fue arena de cuarzo, malla 12 y 16, (ver figura 21), debido a que este material tiende a generar buena rugosidad en superficies metálicas para el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica.

Figura 21. Material abrasivo de arena de cuarzo.



Para obtener una rugosidad óptima para generar adherencia entre el sustrato y el material que se va a depositar se definieron parámetros como la distancia del sanblasting la cual fue de 5 [cm] entre la boquilla de la pistola y el sustrato y el ángulo de 45°, además se empleó una presión de 7 [bar] en aire comprimido, los tiempos con los que se realizaron las pruebas de sand blasting fue de 2 a 3 [min] con intervalos de 15 [seg].

La rugosidad que se obtuvo se midió con un perfilómetro KLA Tencor Alpha Step D120, (ver figura 22). Este equipo presenta una sonda stylus o aguja con punta de diamante que permite obtener perfiles con resoluciones que van desde 100 [μm] hasta 10 [Å].

Figura 22. Perfilómetro KLA Tencor Alpha Step D120.



5.1.2 Limpieza de los sustratos

Cada una de las probetas se limpió superficialmente mediante una limpieza con ultrasonido con un equipo Digital Ultrasonic Cleaner modelo UD50SH – 2L durante 10 [min], se utilizó una mezcla de agua y acetona con el fin de eliminar cualquier impureza como grasa, arena u óxidos presentes en su superficie para obtener una buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, ver figura 23.

Figura 23. Equipo de limpieza ultrasónica.



5.2 Definición de variables

Las variables que se tuvieron en cuenta para el desarrollo del proyecto fueron las siguientes:

- Tiempo de precalentamiento: los tiempos de precalentamiento que se utilizaron fueron de 30 [seg] y 120 [seg].
- Rugosidad del sustrato: las rugosidades fueron de 2 μm y 5 μm .

5.3 PARAMETROS DEL PROCESO DE PROYECCION TERMICA

5.3.1 Equipo para el proceso de proyección térmica

La pistola que se utilizó para el proceso de proyección térmica es de la marca TERODYN 2000, ver figura 24.

Figura 24. Pistola de proyección térmica TERODYN 2000.



Para la obtención del recubrimiento se utilizó un equipo de proyección que es conocido como TeroDyn 2000, que se caracteriza por ser un buen equipo para aplicar materiales metálicos, poliméricos y cerámicos en forma de polvo. Para comenzar el proceso de proyección térmica se conectó cuidadosamente las mangueras de aire comprimido, oxígeno y acetileno a la pistola, ver figura 25, y estas a su vez estar conectadas al flujómetro y a los tanques de cada gas.

Figura 25. a) Tanques de oxígeno y acetileno, b) Flujómetro.



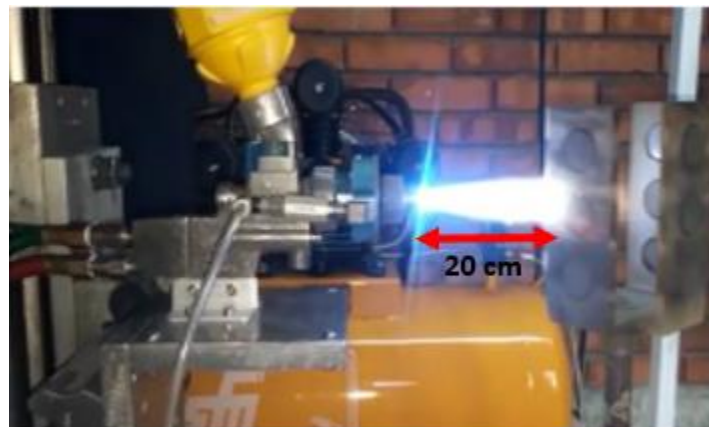
5.3.2 Distancia de proyección

Otro factor muy importante en el proceso de proyección térmica es la distancia de proyección entre el sustrato y la boquilla de la pistola ya que si se proyecta a una distancia muy corta, la flama de la pistola puede calentar demasiado al sustrato y podría afectar su superficie, además, podría generar partículas sin fundir debido al poco tiempo de residencia de la partícula dentro de la llama; sin embargo, con una distancia lejana al sustrato, las partículas pueden solidificarse antes de entrar en

contacto con la superficie del sustrato ya que estas presentan un rápido enfriamiento en la trayectoria hacia el sustrato.

La distancia idónea para el acero inoxidable 316l se encontró en 20 [cm] entre el sustrato y boquilla, ver figura 26, porque al hacerlo a una distancia más cercana se podría afectar la superficie debido al coeficiente de dilatación térmica y probablemente aumentar la velocidad de formación de la capa de óxido del sustrato y de acuerdo a lo experimentado se pudo observar que estos fenómenos mencionados ocasionaban que el recubrimiento se desprendiera. Al proyectar a una distancia mayor a los 20 [cm], se tiene como resultado una rápida solidificación de las partículas proyectadas antes de arribar al sustrato, lo cual caracterizará un recubrimiento con porosidades y óxidos.

Figura 26. Distancia de proyección idónea para el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica.



5.3.3 Relación de flujo y presión de los gases de combustión

Una vez conectadas las mangueras flujo de gases y de aire en la parte trasera de la pistola y el porta sustrato en la distancia idónea, se procedió a abrir las válvulas de los tanques de oxígeno y acetileno con una presión en acetileno de 12 [Psi] y una presión en oxígeno de 50 [Psi].

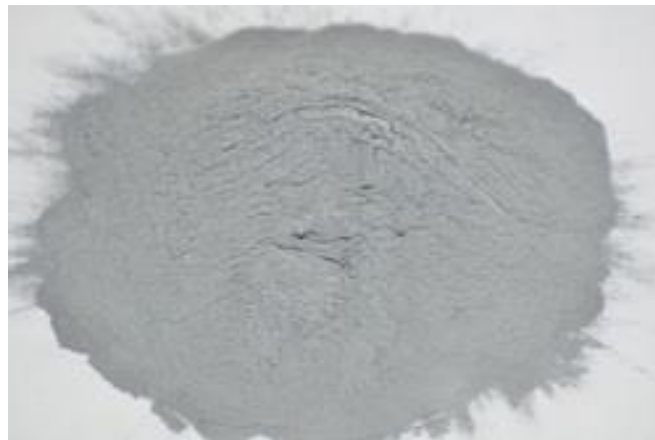
La relación que se utilizó en oxígeno fue de 35 [Scfm] (Estándar cubic feet per minute) y en acetileno fue de 75 [Scfm], ver figura 26; la relación y la presión que se utilizó en el proceso de deposición del recubrimiento de óxido de aluminio y óxido de titanio ($87\% \text{AlO}_3 - 13\% \text{TiO}_2$) se piensa que fueron los adecuados ya que proporcionaban un recubrimiento más limpio, homogéneo y no había desprendimiento del recubrimiento al intentar desprenderlo del sustrato base. Estos valores se obtuvieron de manera experimental.

5.4 PROYECCION TERMICA

5.4.1 material de recubrimiento

El material utilizado para el proceso de proyección térmica fueron polvos de tamaño micrométrico de óxido de aluminio y óxido de titanio de la marca comercial Eutectic – Castolin de la referencia Metaceram 25030 ($87\%Al_2O_3$ - $13\%TiO_2$) y níquel de la marca comercial Metco 480 NS ($95\%Ni$ - $5\%Al$), ver figura 27; Ambos constituyentes se mezclaron en una relación 70/30 en porcentaje en peso respectivamente en un molino planetario de bolas durante 2 horas para obtener una mezcla homogénea que se utilizó como alimentación de proyección para cargar la pistola. La mezcla se realizó a una velocidad de giro de 150 r.p.m llenando un 50% la jarra. Para mejorar la calidad de los recubrimientos proyectados y reducir problemas de contaminación, la mezcla se hizo en una atmosfera al vacío.

Figura 27. Polvos utilizados en el proceso de proyección térmica: $87\%Al_2O_3$ - $13\%TiO_2$, - Níquel ($95\%Ni$ - $5\%Al$).



Una vez revisada la presión, la relación de los gases de combustión de acetileno y oxígeno, la distancia, presión de aire y la pistola de proyección en funcionamiento con el material que se va a proyectar, se inició la deposición de los recubrimientos de óxido de aluminio y óxido de titanio utilizando la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica con la pistola Terodyn 2000.

Este sistema pertenece al laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales- RDAI de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle. Las condiciones de proyección con las que se realizaron los recubrimientos están contenidas en la Tabla 9.

Con el objetivo de conocer su morfología, distribución y tamaño de partícula se obtuvieron micrografías SEM con un equipo Jeol neoscope 5000.

Tabla 9. Condiciones de proyección para el recubrimiento.

Composición Polvos (%wt)	70/30
Presión de Aire (Psi)	40
Presión Oxígeno (Psi)	50
Flujo de Oxígeno (SCFM)	35
Presión Acetileno (Psi)	12
Flujo de Acetileno (SCFM)	75
Distancia (cm)	20
Tipo de llama	Reductora
Abertura de la válvula	7,5

Para la realización del proceso de proyección térmica se siguieron las recomendaciones específicas del manual del equipo para su correcto funcionamiento.

5.5 CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

5.5.1 Rugosidad

Para la determinar la rugosidad se empleó un rugosímetro de contacto marca Tesa - Rugosurf 90-G (ver Figura 28) perteneciente a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Occidente. Este equipo reporta un valor denominado Ra que consiste en el promedio aritmético de los valores absolutos de las distancias desde la línea media al perfil.

Figura 28. Rugosímetro de contacto marca Tesa – Rugosurf 90-G.



5.5.2 Espesor del recubrimiento

Esta variable es muy importante en los procesos de proyección térmica, debido a que si el espesor es menor a 200 μm se consideran espesores pequeños, lo cual

dan como resultado buena adherencia, pero genera una mala protección al sustrato cuando está en servicio. Por el contrario espesores mayores a 500 μm se consideran espesores muy elevados, lo cual pueden garantizar una protección completa al sustrato, sin embargo estos presentan baja adherencia y tienden a delaminarse.

Para determinar el espesor que se obtuvo en los recubrimientos, se hizo un corte transversal en el sustrato, para ello se utilizó una cortadora de disco abrasivo, la cual es utilizada para no generar el desprendimiento del recubrimiento, (ver figura 29). Posteriormente se realizó una preparación metalográfica hasta obtener un acabado tipo espejo, esto con el fin de obtener una superficie ideal para ser inspeccionadas; finalmente, las superficies se analizaron por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB) y se realizaron las medidas.

Figura 29. Cortadora de precisión.



5.5.3 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante XRD se caracterizó estructuralmente los recubrimientos, utilizando un difractómetro X'Pert Pro X-Ray Difracción System marca Panalytical. El equipo cuenta con una fuente de cobre Cuk cuya longitud de onda λ es 1.5406 Å, utilizando el método de difracción de haz bragg brentano, con un ángulo de 2 grados, un barrido en 2θ de 20 a 80°, apertura del colimador primario y paralelo secundario de 3 mm, monocromador secundario de grafito con filtro de níquel. El incremento del barrido angular fue de 0.02° y la velocidad 2s/paso.

5.5.4 Espectroscopia Raman

Para conocer los modos vibracionales del recubrimiento de Al_2O_3 - TiO_2 y Níquel, y comprender mejor la composición del recubrimiento, se utilizó la técnica de espectroscopia Raman, para ello se utilizó un equipo de la marca THERMO SCIENTIFIC DRX 2 del grupo de investigación de electrónica flexible de la escuela

Erick Johnson de ingeniería y ciencia de la computación de la universidad de Texas en Dallas, Estados unidos (ver figura 30). La tabla 10 muestra los parámetros utilizados en el ensayo.

Figura 30. Espectrómetro Raman marca THERMO SCIENTIFIC DRX 2.



Tabla 10. Parámetros utilizados para el ensayo de espectroscopia Raman.

Laser power (Mw)	0,1
Collect exposure time (Seg)	4,0
Preview exposure time (seg)	2,0
Sample exposures	16
Photobleach time (Min)	3
Objetive	10x

5.5.5 Espectroscopia electrónica de barrido – Espectroscopia de energía dispersiva (SEM - EDS)

Para conocer la morfología superficial y espesor del recubrimiento y la formación de productos de desgaste, relacionando así los efectos mecánicos y tribológicos presentes en las pruebas de Rayado Dinámico y Ball on Disc, se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) De la misma manera, se determinó la composición química del recubrimiento a través de la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Las pruebas de Microscopia Electrónica de Barrido se realizaron en un Equipo JEOL Modelo NeoScope JSM- 6480 LV y las de Espectroscopia de Energía Dispersiva en un equipo EDS OXFORD INSTRUMENT INCA Penta FET x3 modelo 7573, (ver figura 31).

Figura 31. Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).



5.5.6 Pin sobre disco

Para el estudio Del coeficiente de fricción se empleó el ensayo de “Pin sobre disco”, utilizando un tribómetro de marca Nanovea tribometer 1 (ver Figura 32) perteneciente al SENA Tecnoparque Nodo Cali. Las condiciones del ensayo se reportan en la Tabla 11.

Figura 32. Tribómetro marca Nanovea tribometer 1 perteneciente al SENA Tecnoparque Nodo Cali.



Tabla 11. Parámetros utilizados para el ensayo de pin sobre disco.

Contrapar	Carburo de tungsteno
Velocidad (cm/s)	10
Distancia (Ciclos)	20000
Carga (N)	20
Radio (mm)	6

5.5.8 Potenciostato – Galvanostato

Con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión, se halló la velocidad de corrosión en MPY (milésimas de pulgada por año) por medio de curvas Tafel, utilizando un sistema Potenciostato Galvanostato PG-TEKCORR 4.1 USB (Figura 33). Para obtener las curvas potenciodinámicas se aplica un potencial eléctrico variable, al electrodo de trabajo y al electrodo de referencia, generando un paso de una corriente entre la muestra y el contraelectrodo.

Figura 33. A) Potenciostato – Galvanostato, B) Montaje Experimental del ensayo.



5.5.9 Curvas de polarización – Tafel

Mediante este ensayo se determinó el potencial de corrosión E_{corr} y la intensidad de corriente I_{corr} ; esta última variable tiene dependencia directa con la velocidad de corrosión. Para ello se realizó una extrapolación de las pendientes Tafel. De acuerdo a la norma ASTM G5 se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámicas. En la Tabla 12 se presentan las condiciones de este ensayo.

Tabla 12. Parámetros utilizados para el ensayo de Corrosión.

Solución	Salmuera - (NaCl 3.5% + H_2O)
Electrodo de referencia	Ag / AgCl
Contraelectrodo	Grafito
Temperatura	Ambiente
PH	7
Área (cm^2)	1
Velocidad (mV/seg)	1
Dirección	Catódica
Barrido de voltaje (mV)	-400 a 900

6. ANALISIS Y RESULTADOS

6.1 Caracterización morfológica de los polvos

La figura 34 muestra las Micrografías SEM de la mezcla del polvo de óxido de aluminio – Óxido de Titanio (87% Al_2O_3 - 13% TiO_2) y Níquel (95 %Ni – 5% Al) que se utilizó como materia prima para proyectar el recubrimiento sobre el acero 316l; el Níquel presenta una morfología esférica, la distribución y el tamaño de partícula es de $52,19 \pm 47,42 \mu\text{m}$, el cual se encuentra dentro del rango que especifica la ficha técnica que es de $(90 \pm 45 \mu\text{m})$ [37]. El polvo de Al_2O_3 - TiO_2 presenta una morfología angular típica de un material duro y frágil después de un proceso de trituración y molienda, la distribución y el tamaño de partícula fue de $38,42 \pm 15,84 \mu\text{m}$, el cual se encuentra dentro del rango que especifica la ficha técnica ($45 \pm 5 \mu\text{m}$) [38]. el tiempo de permanencia de las partículas dentro la llama y la morfología son muy importantes en el proceso de proyección térmica, al tener poco tiempo de permanencia dentro de la llama y una morfología angular, la energía con la que llega al sustrato no es suficiente para que se adhiera al sustrato, generando problemas de adhesión y delaminación [39]. El Níquel permite reducir esos problemas debido a su ductilidad y mejora la cohesión del recubrimiento, siendo esta la causa principal para generar la mezcla del polvo de Al_2O_3 - TiO_2 y Níquel, actuando como una matriz. La tabla 13 muestra el análisis EDS de la mezcla del polvo de óxido de aluminio – Óxido de Titanio (87% Al_2O_3 - 13% TiO_2) y Níquel (95 %Ni – 5% Al).

Figura 34. Micrografías SEM de la mezcla del polvo de óxido de aluminio – Óxido de Titanio (87% Al_2O_3 - 13% TiO_2) y Níquel (95 %Ni – 5% Al).

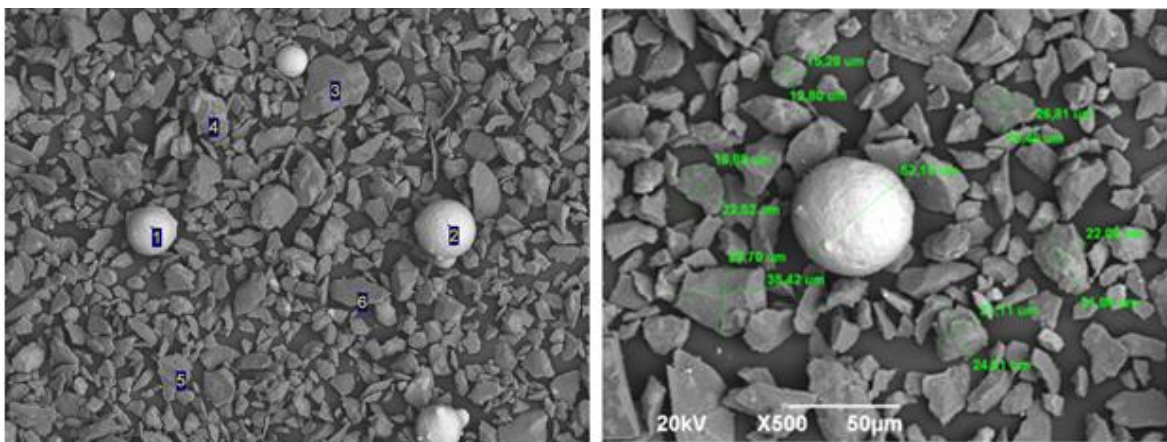


Tabla 13. Espectro EDS de la mezcla del polvo de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (87% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13\% \text{TiO}_2$) y Níquel (95 %Ni – 5% Al).

Espectro	O	Al	Ti	Ni	Total
1		6.78	0.65	92.57	100.00
2		6.20		93.80	100.00
3	51.59	47.14	1.27		100.00
4	34.86	61.29	3.85		100.00
5	48.87	49.41	1.73		100.00
6	52.44	47.05	0.51		100.00

6.2 Caracterización morfológica de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ y Níquel.

Las figuras 35 y 36 muestran la superficie de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ y Níquel depositados, donde el recubrimiento se forma a partir de gotas (splats) fundidas y semi-fundidas (círculos amarillos) típicos de esta técnica para dar forma al recubrimiento. Por otro lado, las imágenes muestran aglomeración de partículas de níquel con el polvo de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (círculos rojos) dispersos en la superficie del recubrimiento de forma homogénea, lo cual muestra como resultado buena cohesión y adherencia con el sustrato.

Figura 35. Micrografías SEM de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ y Níquel obtenidos a tiempos de precalentamiento de 120 segundos y $2 \mu\text{m}$ y 120 segundos y $5 \mu\text{m}$: A) 100X, B) 500X, C) 2000X.

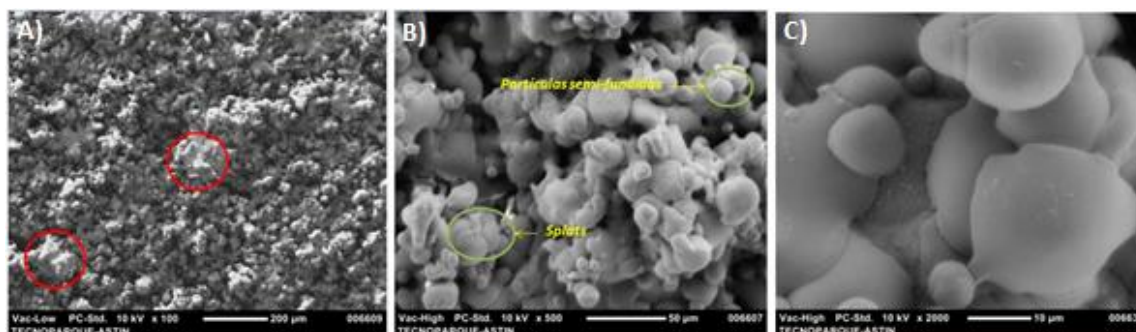
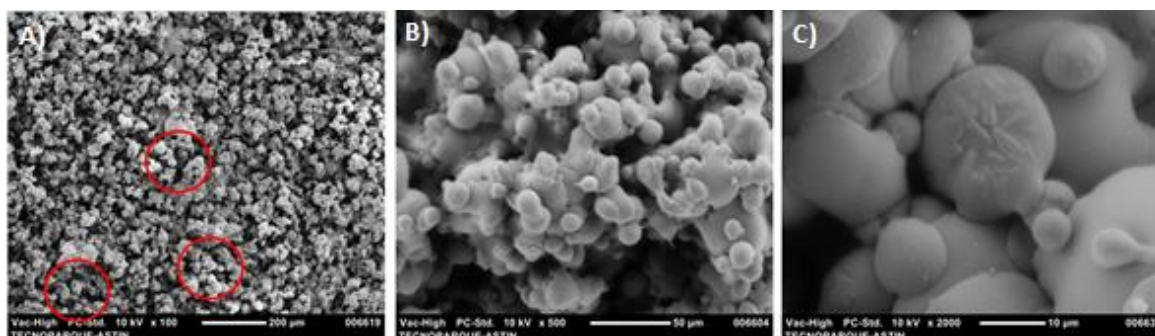


Figura 36. Micrografías SEM de los recubrimientos de Al_2O_3 - TiO_2 y Níquel obtenidos a tiempos de precalentamiento de 30 segundos y 2 μm y 30 segundos y 5 μm : A) 100X, B) 500X, C) 2000X.

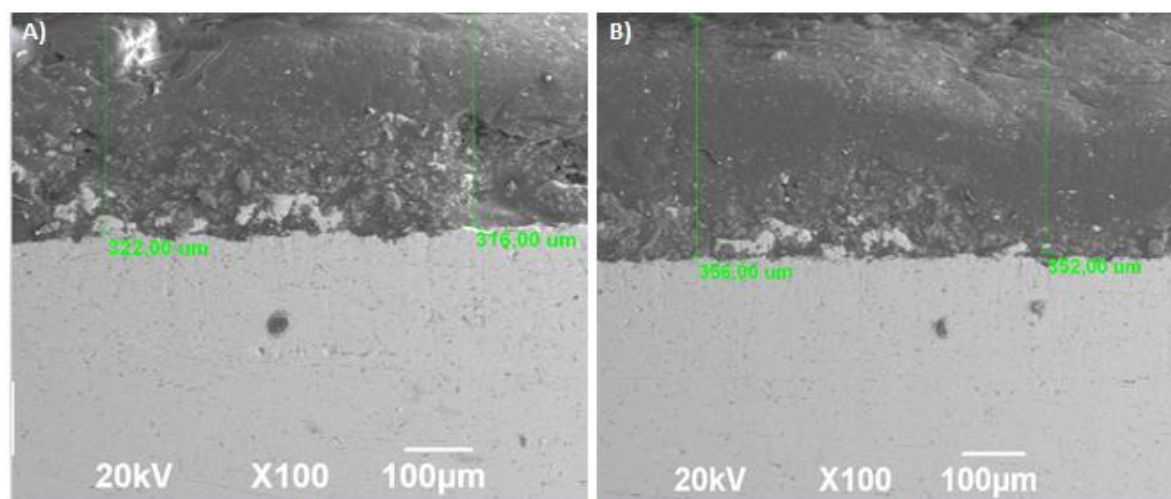


6.2.1 Espesor

Se determinaron los espesores de los recubrimientos por medio de las secciones transversales, la figura 37 y 38 muestran los espesores que se obtuvo de las muestras, la tabla 14 reporta los datos obtenidos.

Las figuras 37 (A) y (B) muestra que los recubrimientos presentan en gran proporción una estructura con mayor grado de compactación, formada por partículas que están fundidas en mayor proporción y con bajo contenido de porosidad.

Figura 37. Espesores obtenidos de los recubrimientos. A) Tiempo de precalentamiento: 120 seg, Rugosidad: 2 μm , B) Tiempo de precalentamiento: 120 seg, Rugosidad: 5 μm .



Con respecto a las figuras 38 (C) y (D), se evidencia una estructura con menor grado de compactación. Esto se asocia a la mayor temperatura del sustrato generada por el tiempo de precalentamiento, que estuvo entre 180°C y 200°C para las muestras sometidas a 30 segundos y entre 370°C y 400°C para las muestras sometidas a 120 segundos. Esto hace que las partículas, al impactar con el sustrato, experimenten una salpicadura conocida como splat, que hace que las lamelas producidas sean más regulares y que en consecuencia se generen menos espacios vacíos o poros durante el apilamiento de ellas, caso contrario para la muestras sometidas a tiempos de precalentamiento de 30 s. Adicionalmente las partículas a medida que se alejan de la llama, llegan con menor temperatura al sustrato y por lo tanto, las salpicaduras producidas serán menores, lo cual se espera que se produzca una menor rugosidad superficial del recubrimiento.

Figura 38. Espesores obtenidos de los recubrimientos. C) Tiempo de precalentamiento: 30 seg, Rugosidad: 2 μm , D) Tiempo de precalentamiento: 30 seg, Rugosidad: 5 μm .

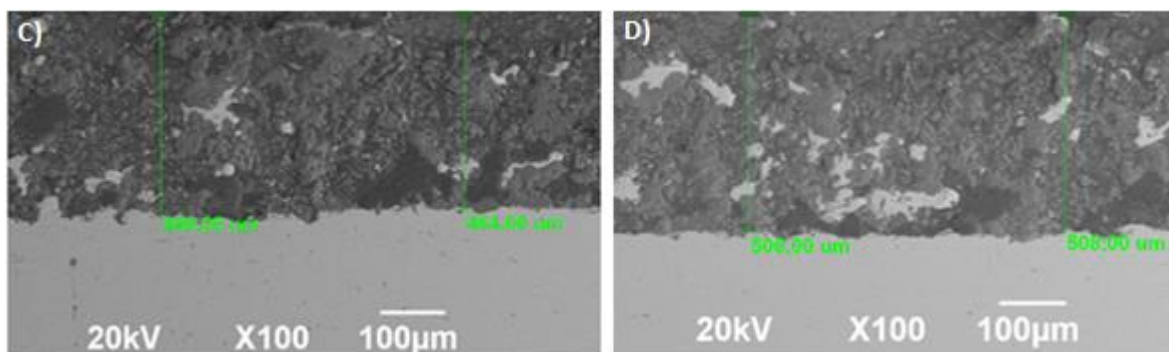


Tabla 14. Espesores promedios obtenidos de las muestras.

Muestras	2 μm	5 μm
30 Segundos	319 μm	354 μm
120 Segundos	480 μm	507 μm

6.3 Rugosidad

La rugosidad se estudió con el objeto de comparar el desempeño de los recubrimientos cuando se sometían a diferentes tiempos de precalentamiento. El grado de rugosidad de la superficie del sustrato tiene una influencia decisiva sobre las características finales del recubrimiento, así como frente a la calidad de la unión. Es importante tener presente que una baja rugosidad producirá pocos puntos superficiales donde anclar las partículas del recubrimiento, mientras que una rugosidad alta dará lugar a crestas y valles, lo que puede producir sombras que dificulten la continuidad [40]. Para el análisis de la rugosidad se determinaron los valores promedio (Ra) (ver Tabla 15) y se graficaron los perfiles en la figura 39.

Figura 39. Perfiles de rugosidad de los recubrimientos en función del tiempo de precalentamiento y la rugosidad respectivamente: A) 120 seg, 2 μm , B) 120 seg, 5 μm , C) 30 seg, 2 μm , D) 30 seg, 5 μm .



Tabla 15. Rugosidad promedio de los recubrimientos.

Muestras	2 μm	5 μm
30 Segundos	10,334 \pm 0,15	11,86 \pm 1,46
120 Segundos	8,032 \pm 0,78	8,552 \pm 0,28

La figura 39 muestra los perfiles de rugosidad, se observa que los recubrimientos obtenidos a tiempos de precalentamiento de 120 segundos presentan rugosidades más bajas comparados con los obtenidos a tiempos de precalentamiento de 30 segundos; con la figura 37 (A) y (B) y la tabla 15 se atribuye a que la baja rugosidad superficial del recubrimiento sometido a 120 segundos y rugosidad de 2 μm y 5 μm se debe a que la mayor cantidad de partículas se encuentran fundidas y semi-fundidas, generando splats mas regulares y por tanto una estructura con mayor grado de compactación y con menor cantidad de porosidad.

Por otra parte con la tabla 15 se comprueba que la alta rugosidad superficial del recubrimiento sometido a 30 segundos y rugosidad de 2 μm y 5 μm se deben a la gran cantidad de partículas que quedaron semi-fundidas y sin fundir, generando una formación de splats irregulares al impactar al sustrato, por lo tanto el grado de compactación y aplanamiento de las partículas durante la formación del recubrimiento se va ver en gran medida afectado; sin embargo, las rugosidades estudiadas de 2 μm y 5 μm presentaron en todas las muestras buena adherencia y un buen anclaje mecánico en la interface de las partículas que conforman el recubrimiento y el sustrato, esto se atribuye a que no generaron esfuerzos residuales de tensión que causaran delaminación del recubrimiento aun cuando el coeficiente de dilatación térmica del recubrimiento ($7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) es menor que el coeficiente de dilatación térmica del sustrato ($16,02 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) [41]. Adicionalmente, algunos autores [41] reportan que la deposición continua de material en la superficie de una capa de recubrimiento depositada previamente induce esfuerzos compresivos debajo de la capa de depósito actual. Como el espesor del recubrimiento aumenta, muchos de los esfuerzos residuales de

tensión inducidos durante la solidificación son compensados por esfuerzos compresivos derivados de este efecto, lo que pudo haber generado un impacto positivo en la adherencia del recubrimiento [42]. Dado que la fuerza de adhesión en un recubrimiento depende del enlace entre el recubrimiento y el sustrato, así como de la estructura del recubrimiento y que la unión y la microestructura están fuertemente influidos por la distribución de esfuerzos residuales, estos crean delaminación de la capa en la interfaz. Sin embargo, los esfuerzos residuales compresivos en pequeñas cantidades inhiben la formación de grietas a través del espesor de la capa depositada y mejoran la adhesión [43], lo cual concuerda con la buena adherencia y baja generación de esfuerzos residuales generados en los recubrimientos debido a que no se generaron grietas en las capas de estos.

6.4 Porosidad

El análisis de la porosidad se realizó mediante el análisis de imágenes SEM siguiendo la norma ASTM E2109-01 [44]. Las figuras 40 y 41 muestran las imágenes obtenidas de porosidad de los recubrimientos, la tabla 16 y 17 muestra los resultados de las medidas de porosidad.

Se puede evidenciar una disminución de la porosidad al aumentar el tiempo de precalentamiento y la rugosidad del sustrato, La figura 40 muestra el corte transversal y las caras superiores a 100X obtenidas a tiempos de precalentamiento de 120 segundos y rugosidades de 2 μm y 5 μm , la cual mostró un porcentaje de porosidad similar en ambos casos, lo que demuestra que el recubrimiento presenta baja porosidad

Figura 40. Porosidad de los recubrimientos de Al_2O_3 - TiO_2 y Níquel a 100X: A) Corte transversal 120 seg, 2 μm , B) Corte transversal 120 seg, 5 μm , C) Cara superior 120 seg, 2 μm , D) Cara superior 120 seg, 5 μm .

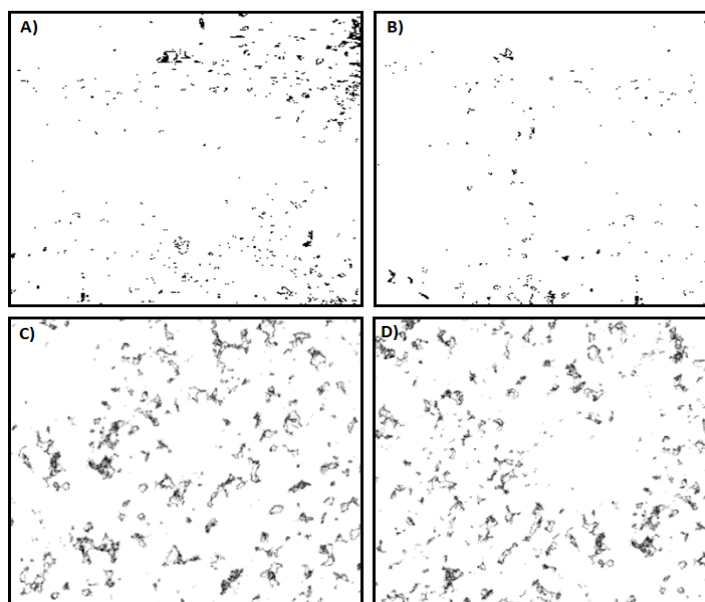


Tabla 16. Porosidad promedio de los recubrimientos: A) Corte transversal 120 seg, 2 μm , B) Corte transversal 120 seg, 5 μm , C) Cara superior 120 seg, 2 μm , D) Cara superior 120 seg, 5 μm .

Muestras	Porosidad (%)
A	4,352
B	4,093
C	4,023
D	5,427

Figura 41. Porosidad de los recubrimientos de Al_2O_3 - TiO_2 y Níquel a 100X: A) Corte transversal 30 seg, 2 μm , B) Corte transversal 30 seg, 5 μm , C) Cara superior 30 seg, 2 μm , D) Cara superior 30 seg, 5 μm .

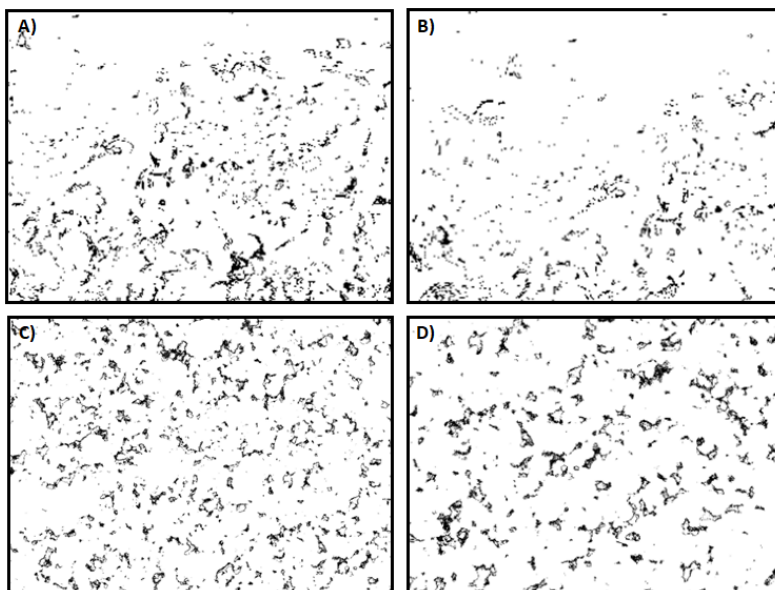


Tabla 17. Porosidad promedio de los recubrimientos: A) Corte transversal 30 seg, 2 μm , B) Corte transversal 30 seg, 5 μm , C) Cara superior 30 seg, 2 μm , D) Cara superior 30 seg, 5 μm .

Muestras	Porosidad (%)
A	8,924
B	6,035
C	6,886
D	6,238

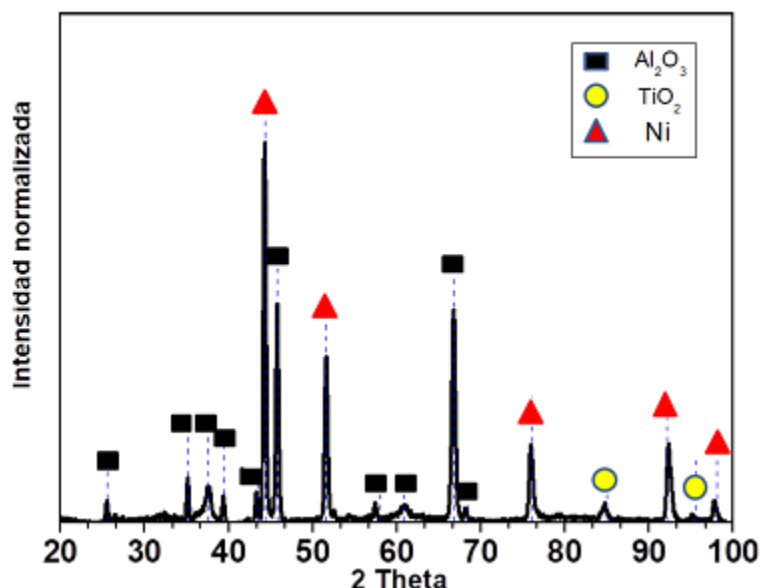
La figura 41 muestra el corte transversal y las caras superiores a 100X obtenidas a tiempos de precalentamiento de 30 segundos y rugosidades de 2 μm y 5 μm , los cuales mostraron un porcentaje de porosidad mayor, conservando la misma relación de porosidad en ambos casos, demostrando que presentan una porosidad

mayor a l disminuir el tiempo de precalentamiento, Lo cual concuerda con las micrografías SEM que muestran que al aumentar el tiempo de precalentamiento se evidencia una estructura con mayor grado de compactacion y con menos cantidad de poros. Respecto a lo reportado por la literatura se reporta al alrededor de 10% a 15% de porosidad en los recubrimientos fabricados por proyección térmica [45], de lo que se espera un buen comportamiento de este recubrimiento frente a la corrosión y además que estos poros no estén interconectados e impidan la difusión del electrolito al interior del sustrato.

6.5 Difracción de rayos X

La figura 42 muestra los patrones de difracción de rayos X para los recubrimientos de 87% Al_2O_3 - 13% TiO_2 y Níquel (95 %Ni – 5% Al) depositados sobre acero 316l.

Figura 42. Difractograma del recubrimiento de 87% Al_2O_3 - 13% TiO_2 y Níquel (95 %Ni – 5% Al).

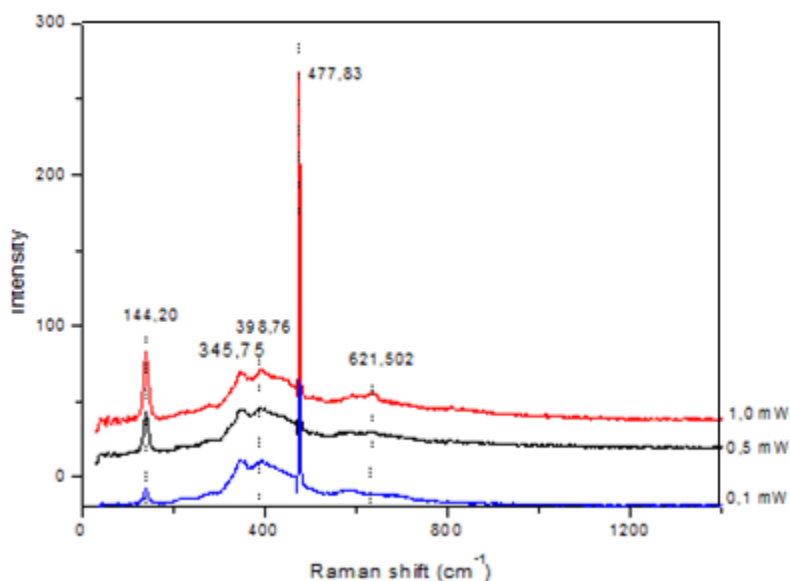


El difractograma presenta los picos característicos del níquel (Ni) correspondientes a la estructura FCC, con grupo espacial Fm3m e intensidades correspondientes a los planos (111), (200), (222), (220) y (311). Al compararlo con los difractogramas de la literatura [46], se observa que no presenta cambios en las direcciones cristalográficas y presenta similitudes en su estructura cristalina. También se presentan los picos característicos del óxido de aluminio (Al_2O_3) correspondientes a la estructura romboédrica, con grupo espacial R3c e intensidades correspondientes a los planos (012), (104), (113), (116) y (300), mostrando similitudes con los difractogramas de la literatura [47]. Y por último, el difractograma presenta los picos característicos del TiO_2 correspondientes a la estructura tetragonal, con grupo espacial P42/mnm e intensidades correspondientes a los planos (300) y (411).

6.6 Raman

Se realizaron análisis de espectroscopia Raman para clarificar cuáles eran las fases presentes en la superficie del recubrimiento que no aparecen en difracción de rayos X. Como no se detectaron diferencias entre las muestras, solo se añadió el espectro Raman de uno de los recubrimientos, La figura 43 corresponde a espectros Raman realizados en 3 puntos distintos (superior-medio-inferior) de la muestra.

Figura 43. Espectro Raman del recubrimiento de Al_2O_3 - TiO_2 y Níquel.



El espectro Raman muestra la presencia de las bandas características a intensidades de 0,1 mW, 0,5 mW y 1 mW del óxido de aluminio (477.83 cm^{-1}) (398.76 cm^{-1}) y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (621.502 cm^{-1}) en pequeña cantidad [48], sin ser la fase mayoritaria en esa zona y la presencia de las bandas características del óxido de titanio (144.20 cm^{-1}) y (345.75 cm^{-1}) [49], lo cual concuerda con los datos obtenidos en difracción de rayos X (DRX) (Figura 42). Este tipo de materiales suelen presentar buen comportamiento en condiciones agresivas de servicio, ya que poseen una alta resistencia mecánica y térmica. Su extrema dureza, sumada a las bajas propiedades de fricción y su estabilidad química, permiten la utilización de estos recubrimientos en una gran diversidad de aplicaciones y servicios a altas temperaturas [50], siendo esta la razón para utilizarlo en aplicaciones como barreras térmicas.

6.7 Pin sobre disco

La fricción juega un papel importante en un número significativo de las actividades diarias y en la mayoría de los procesos industriales. En este tipo de recubrimientos el estudio de las propiedades tribológicas de la superficie es de gran importancia,

a fin de evitar que los esfuerzos a los que se encuentren sometidas causen deformaciones, fisuras y desgaste superficial del acero [51].

La figura 44 (A) muestra el coeficiente de fricción obtenido del acero 316L. Durante la primera etapa se da un rompimiento y desgaste de las asperezas, después de un tiempo de ajuste en la formación y desprendimiento de las partículas de desgaste, estas pueden salir o quedarse en la pista generando un incremento en el coeficiente de fricción; sin embargo entre 7500 y 15000 ciclos ocurre, se observa una disminución del coeficiente de fricción, lo cual es asociado a la trituración de las partículas, que generan una reducción de estas y favorece el deslizamiento del contrapar, con lo que se consigue una disminución en el coeficiente de fricción [51], y finalmente después de un periodo estable es posible que se genere un aumento de la fricción debido a las partículas de desgaste presentes en el par tribológico.

La figura 44 (B) muestra el coeficiente de fricción de los recubrimientos obtenidos en el ensayo de pin sobre disco. Se evidencia que para los recubrimientos de Al_2O_3 - 13% TiO_2 y Níquel obtenidos a 30 segundos y 2 μm , y a 30 segundos y 5 μm hay un incremento en el coeficiente de fricción lo cual es atribuido a la formación de las partículas de desgaste, las cuales generaron incrustaciones en el sustrato, lo que causa un endurecimiento por deformación plástica que conlleva finalmente a un incremento de la fricción, caso contrario para los recubrimientos obtenidos a 120 segundos y 2 μm , y a 120 segundos y 5 μm que presenta una disminución en el coeficiente de fricción, lo cual se atribuye a que no se formaron partículas nuevas (debris), lo que lleva a la generación de una superficie lisa que dificulta la incrustación de nuevas partículas de desgaste, sin embargo en ambos recubrimientos presentan comportamientos similares de endurecimiento por deformación plástica (ver figura 45), también se presentan pequeñas zonas con distintas tonalidades, las cuales están relacionadas con el sustrato y se hacen más notorias por la carga utilizada en el ensayo (20N).

Adicionalmente el coeficiente de fricción del acero muestra que a partir de 12500 ciclos aumenta, mientras que los recubrimientos obtenidos a 120 segundos y 2 μm y 5 μm a 10000 ciclos disminuyen, lo cual es positivo e indica que los recubrimientos presentan buena resistencia al desgaste, caso contrario para los recubrimientos obtenidos a 30 segundos y 2 μm y 5 μm que muestran que a partir de 10000 ciclos presentan menor resistencia al desgaste.

Figura 44. Resultados de los coeficientes de fricción: A) Acero 316l, B) Recubrimientos de Al_2O_3 - 13% TiO_2 y Níquel.

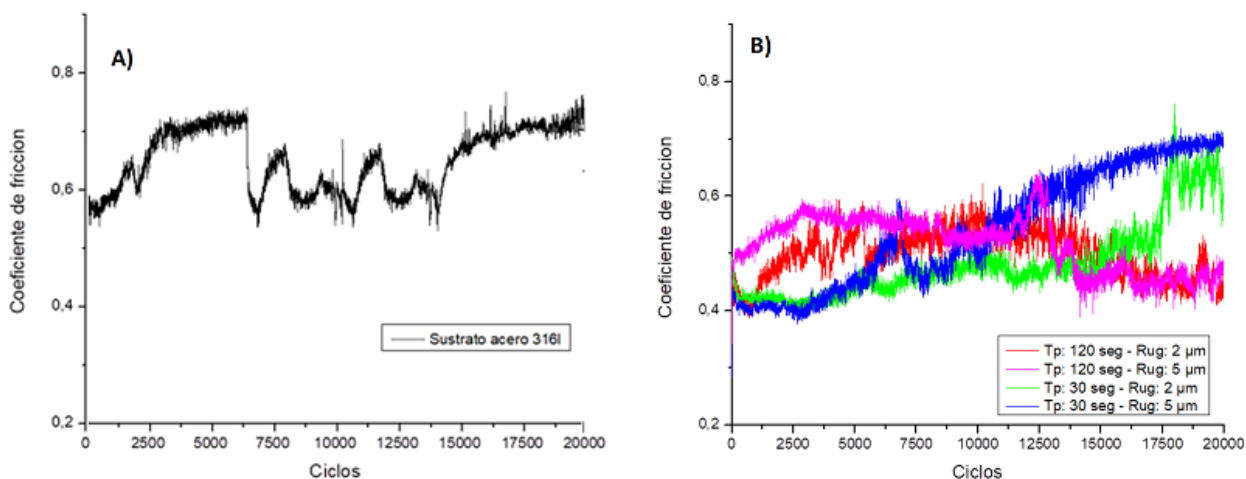
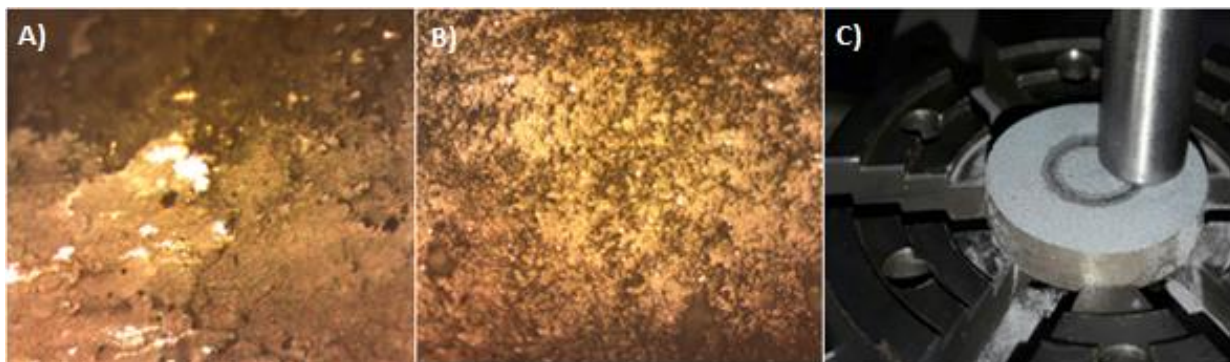


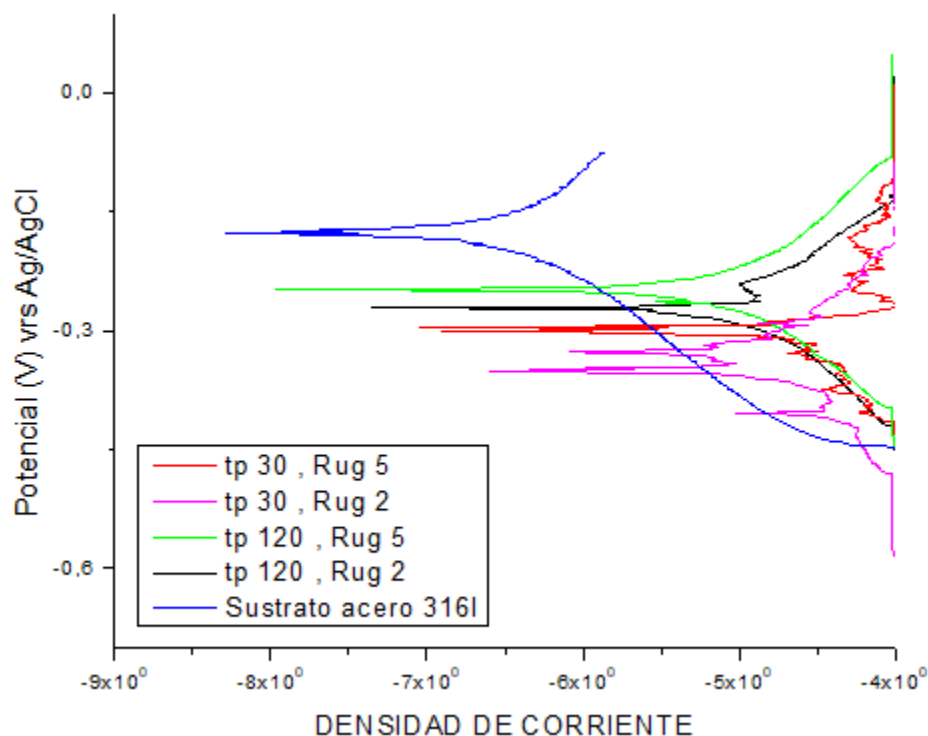
Figura 45. Micrografías de las pistas de desgaste a 10X de los recubrimientos de Al_2O_3 - 13% TiO_2 y Níquel a 20N.



6.8 Curvas de polarización Tafel

La Figura 46 muestra las curvas de polarización Tafel del sustrato de acero 316l y de los recubrimientos de Al_2O_3 - 13% TiO_2 y Níquel obtenidos a 30 segundos y 2 μm , 30 segundos y 5 μm , 120 segundos y 2 μm y a 120 segundos y 5 μm antes de someterlos a la rampa de calentamiento.

Figura 46. Curvas de pendientes Tafel.



La tabla 18 muestra los resultados obtenidos del potencial de corrosión (mV), la densidad de corrosión (μA) y la velocidad de corrosión en MPY.

Tabla 18. Resultados de las curvas de polarización Tafel.

Muestras	Ecorr (mV)	Icorr (μA)	Vcorr (MPY)
Acero 316l	-177,30	0,047	0,24
Tp.120 s, Rug. 5 μm	-249,06	1,960	1,01
Tp.120 s, Rug. 2 μm	-271,60	6,260	3,21
Tp.30 s, Rug. 5 μm	-295,69	14,660	7.53
Tp.30 s, Rug. 2 μm	-353,36	24,150	12,41

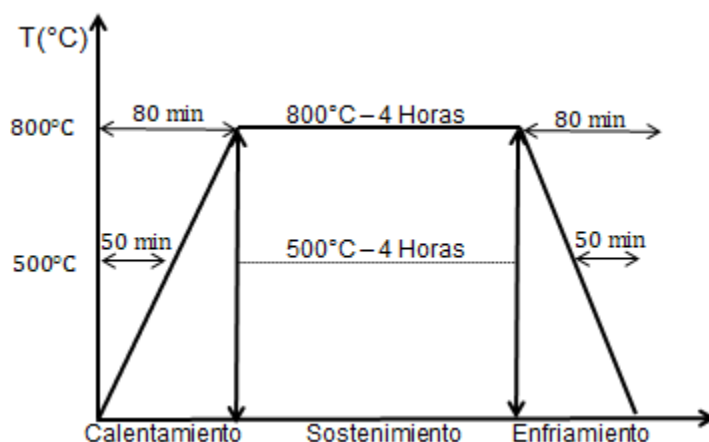
La tabla 18 muestra que la corriente de corrosión del sustrato es baja, con un valor de $0,047 \mu\text{A}$, lo cual es predecible debido a la composición química del acero y su gran resistencia que tiene frente a la corrosión; los recubrimientos obtenidos a 120 segundos y $2 \mu\text{m}$ y a 120 segundos y $5 \mu\text{m}$ presentan una corriente de corrosión mucho más baja y los potenciales tienden a ser más positivos que los recubrimientos obtenidos a 30 segundos y $2 \mu\text{m}$ y a 30 segundos y $5 \mu\text{m}$, esto es debido a que la baja porosidad (4,352% - 4,093% respectivamente) que estos tienen dificultan el acceso para que el electrolito penetre el interior y genere fenómenos de corrosión [51], mostrando una mejor resistencia a la corrosión comparado con los obtenidos a 30 segundos y $2 \mu\text{m}$ y a 30 segundos y $5 \mu\text{m}$ que presentan un porcentaje de porosidad de 8,924% y 6,035% respectivamente.

También se logra evidenciar en la figura 46 que las curvas obtenidas a 30 segundos y 2 μm y a 30 segundos y 5 μm en la región anódica y catódica presentan un incremento de ruido, lo cual se atribuye al incremento de la porosidad que tiene el recubrimiento.

6.9 Rampa de calentamiento

Buscando estudiar el comportamiento que tienen los recubrimientos sobre el sustrato a altas temperaturas y ver el desempeño de estos para su aplicación en barreras térmicas, las muestras fueron sometidas a una rampa de calentamiento, los ensayos se realizaron en un horno de resistencias eléctricas, las cuales fueron llevadas a 500°C y 800°C y se mantuvieron durante 6 horas, posteriormente se analizó el comportamiento de la porosidad y su comportamiento frente a la corrosión, la figura 47 muestra una representación de la rampa de calentamiento realizada a los recubrimientos.

Figura 47. Etapas de la rampa de calentamiento realizado a los recubrimientos de 500°C y 800°C.



6.9.1 Curvas de polarización de los recubrimientos sometidos a 500°C.

La figura 48 muestra las curvas de polarización Tafel de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ y Níquel sometidos a 500°C, La tabla 19 muestra los resultados obtenidos del potencial de corrosión (mV), la densidad de corrosión (μA) y la velocidad de corrosión en MPY de los recubrimientos a 500°C.

Figura 48. Curvas de polarización Tafel de los recubrimientos sometidos a 500°C.

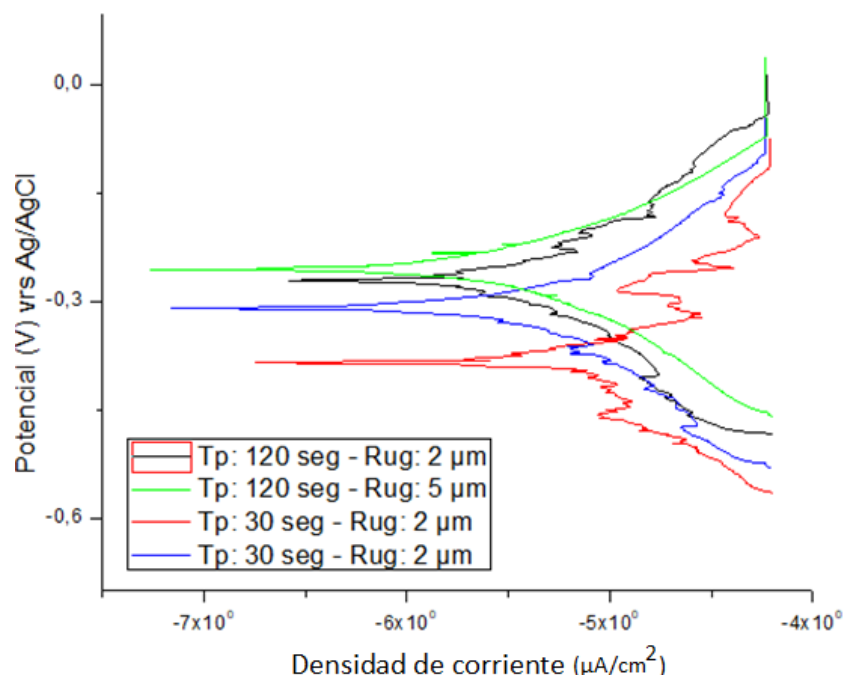


Tabla 19. Resultados de las curvas de polarización Tafel a 500°C.

Muestras	Ecorr (mV)	Icorr (μA)	Vcorr (MPY)
Tp.120 s, Rug. 5 μm	-257,02	1,26	0,32
Tp.120 s, Rug. 2 μm	-270,07	1,28	0,44
Tp.30 s, Rug. 5 μm	-309,54	1,33	4,20
Tp.30 s, Rug. 2 μm	-384,19	1,99	5,34

La figura 48 revela que al incrementar la temperatura a 500°C se sigue observando un comportamiento muy similar a la figura 46, los recubrimientos obtenidos a 120 segundos y 2 μm y a 120 segundos y 5 μm muestran un comportamiento más noble debido que presentan una corriente de corrosión más baja y los potenciales tienden a ser más positivos [52] que los recubrimientos obtenidos a 30 segundos y 2 μm y a 30 segundos y 5 μm, lo cual es atribuido a que presentan menor porosidad. Para comprobar los datos obtenidos y el análisis que se hizo anteriormente, se evaluó la porosidad de los recubrimientos obtenidos a 500°C, La figura 49 muestra las imágenes de los recubrimientos obtenidos a 500°C, la tabla 20 muestra la porosidad promedio de los recubrimientos obtenidos a 500°C.

Figura 49. Porosidad de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ y Níquel a 100X sometidos a 500 °C: A) Cara superior 120 seg, 2 μm , B) Cara superior 120 seg, 5 μm , C) Cara superior 30 seg, 2 μm , D) Cara superior 30 seg, 5 μm .

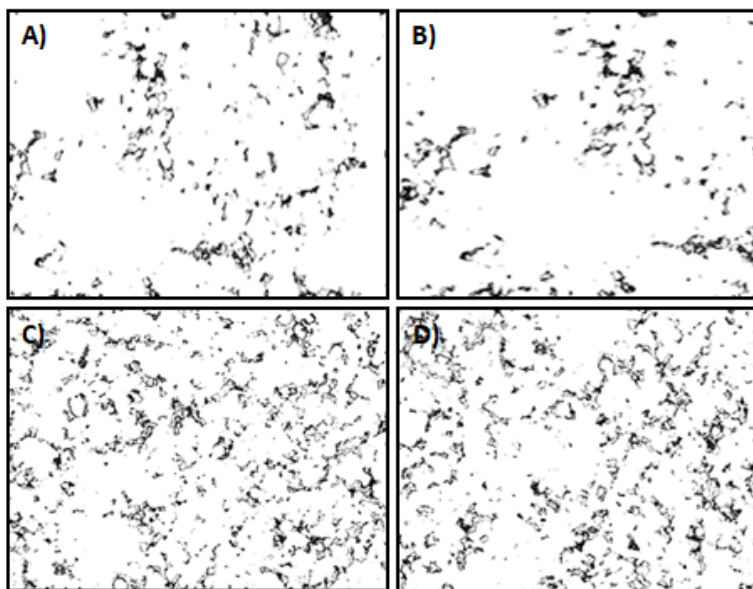


Tabla 20. Porosidad promedio de los recubrimientos sometidos a 500 °C: A) Cara superior 120 seg, 2 μm , B) Cara superior 120 seg, 5 μm , C) Cara superior 30 seg, 2 μm , D) Cara superior 30 seg, 5 μm .

Muestras	Porosidad (%)
A	4,570
B	4,763
C	7,151
D	9,300

La tabla 20 muestra que las medidas obtenidas del porcentaje del porcentaje (%) de porosidad son similares a la tabla 16 y 17 y concuerda con el análisis realizado en las curvas de polarización, lo cual es positivo e indica que los recubrimientos obtenidos a 120 segundos y 2 μm y a 120 segundos y 5 μm presentan un buen comportamiento a 500°C.

6.8.2 Curvas de polarización de los recubrimientos sometidos a 800°C.

La figura 50 muestra las curvas de polarización Tafel de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ y Níquel sometidos a 800°C, La tabla 21 muestra los resultados obtenidos del potencial de corrosión (mV), la densidad de corrosión (μA) y la velocidad de corrosión en MPY y de los recubrimientos a 800°C.

Figura 50. Curvas de polarización Tafel de los recubrimientos sometidos a 800°C.

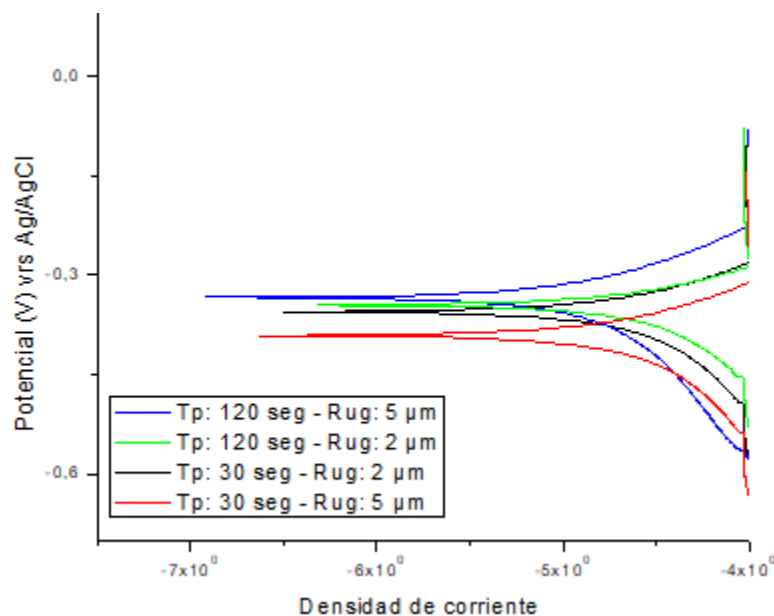


Tabla 21. Resultados de las curvas de polarización Tafel a 800°C.

Muestras	Ecorr (mV)	Icorr (µA)	Vcorr (MPY)
Tp.120 s, Rug. 5 µm	-333,50	4,27	2,19
Tp.120 s, Rug. 2 µm	-345,12	4,03	2,07
Tp.30 s, Rug. 5 µm	-391,18	6,38	3,51
Tp.30 s, Rug. 2 µm	-354,34	7,09	3,64

La figura 50 revela que al incrementar la temperatura a 800°C los recubrimientos presentan un comportamiento similar, se sigue observando que los recubrimientos obtenidos a 120 segundos y 2 µm y a 120 segundos y 5 µm presentan un comportamiento más noble debido a que presentan una corriente de corrosión más baja y los potenciales tienden a ser más positivos [53] que los recubrimientos obtenidos a 30 segundos y 2 µm y a 30 segundos y 5 µm; sin embargo, al compararlo con los obtenidos a 500°C, muestran potenciales de corrosión más negativos y corrientes de corrosión más altas, además de que muestran mayores velocidades de corrosión, lo que conlleva a una menor resistencia a la corrosión, La figura 51 muestra las imágenes de los recubrimientos obtenidos a 800°C, la tabla 22 muestra la porosidad promedio de los recubrimientos obtenidos a 800°C.

Figura 51. Porosidad de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ y Níquel a 100X sometidos a 800 °C: A) Cara superior 120 seg, 2 μm , B) Cara superior 120 seg, 5 μm , C) Cara superior 30 seg, 2 μm , D) Cara superior 30 seg, 5 μm .

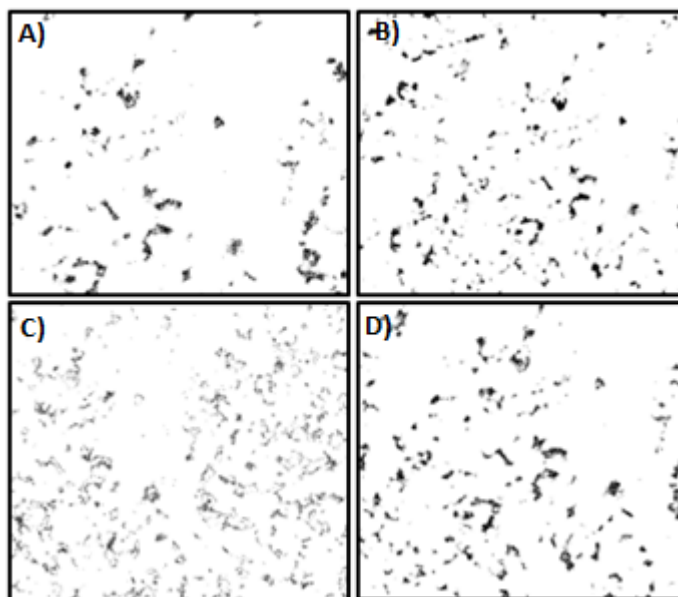


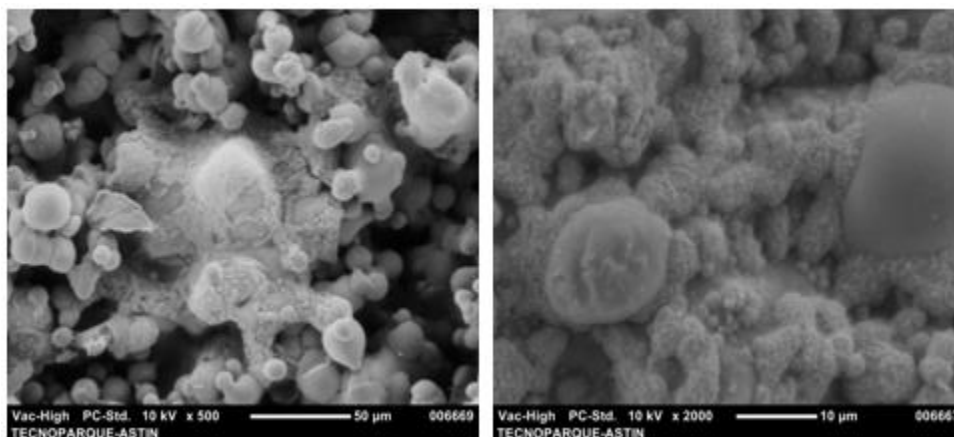
Tabla 22. Porosidad promedio de los recubrimientos sometidos a 800 °C: A) Cara superior 120 seg, 2 μm , B) Cara superior 120 seg, 5 μm , C) Cara superior 30 seg, 2 μm , D) Cara superior 30 seg, 5 μm .

Muestras	Porosidad (%)
A	3,796
B	3,323
C	5,510
D	4,940

La tabla 22 muestra que las medidas obtenidas del porcentaje del porcentaje (%) de porosidad son menores que los reportados en la tabla 16 y 17, lo cual es atribuido a un aumento del crecimiento de las partículas, que genera una densificación del recubrimiento que hace que se ocupen los vacíos que inicialmente se tenían, y finalmente se dé una reducción de la porosidad; para atribuir y comprobar lo que se dijo anteriormente, se tomaron micrografías SEM de los recubrimientos.

La figura 52 muestra las micrografías SEM obtenidas a 500x y 2000x de los recubrimientos a 120 segundos y 30 segundos para ambas rugosidades, como no se detectaron diferencias solo se muestra las micrografías de uno de los recubrimientos.

Figura 52. Micrografías SEM de los recubrimientos de Al₂O₃ - TiO₂ y Níquel obtenidos a 500X y 2000X.

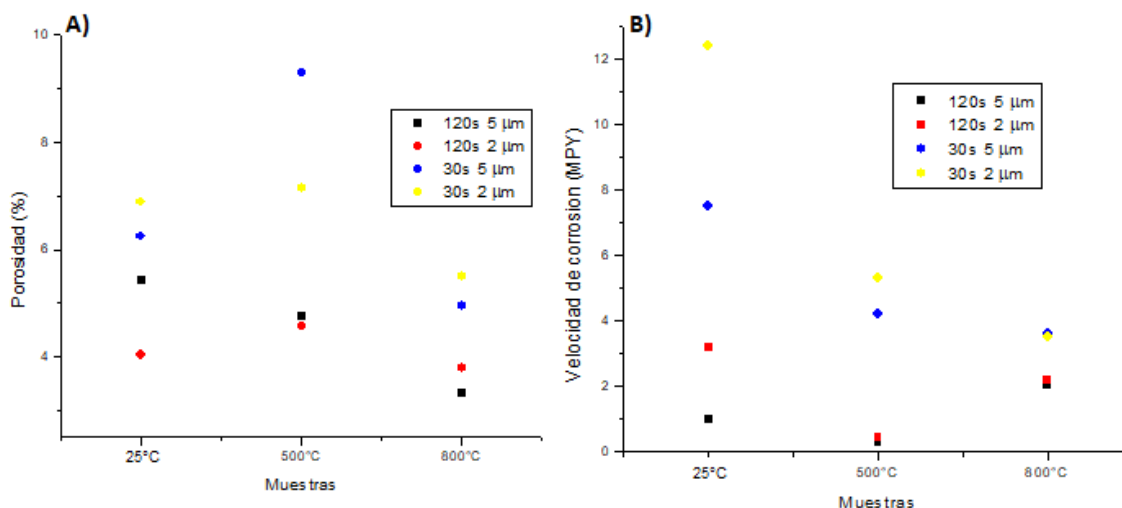


La figura 52 muestra que los recubrimientos cuando se sometieron a una temperatura de 800°C se observa un crecimiento de los granos o partículas que conforman el recubrimiento, los granos se engrosan rodeando los espacios vacíos, por lo que se atribuye la disminución de la porosidad que muestra la tabla 22.

6.10 Relación de la velocidad de corrosión y la porosidad

La figura 53 muestran la relacion de la velocidad de corrosion y el efecto de la porosidad al incrementar la temperatura del sistema recubrimiento-sustrato.

Figura 53. Resultados de la velocidad de corrosión y porosidad de los recubrimientos sometidos a diferentes temperaturas.



Se evidencia que los recubrimientos obtenidos a tiempos de precalentamiento de 120 segundos y 5 µm y 120 segundos y 2 µm a temperatura ambiente, 500°C y 800°C muestran menores velocidades de corrosión que los recubrimientos

obtenidos a tiempos de precalentamiento de 30 segundos y 5 μm y 30 segundos y 2 μm al presentar menor grado de porosidad, lo cual indica que la baja porosidad, producto de un mayor gradiente de compactación del recubrimiento, dificultó el acceso del electrolito lo que generó mejores resistencias frente a la corrosión. Sin embargo, se observa que a 800°C muestran un aumento en la velocidad de corrosión. La presencia del níquel en la capa superior del recubrimiento debería ocasionar un aumento en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, puesto que el Ni fundido ayuda a sellar los poros y e impide la difusión del electrolito [54], sin embargo, no ocurrió y es asociado a la heterogeneidad de la mezcla del polvo, que aunque ayudo con la adherencia y cohesión del recubrimiento, no se mostraron mejoras en cuanto a la resistencia a la corrosión.

7. CONCLUSIONES

Se observó el comportamiento de los recubrimientos obtenidos de los polvos precursores cuando se variaba el tiempo de precalentamiento y la rugosidad, correlacionando los resultados obtenidos a través de los ensayos de SEM/EDS, Difracción de rayos X, espectroscopia Raman, Perfilometría, Porosidad, Rampa de calentamiento, Pin sobre disco y corrosión a través de pendientes tafel.

Los parámetros utilizados en el sistema Terodyn 2000 permitieron fabricar los recubrimientos con reproducibilidad, obteniendo recubrimientos de Alúmina (Al_2O_3) –Titania (TiO_2) y Níquel (Ni), presentando buena adherencia y cohesión entre las partículas.

El ensayo de Difracción de rayos X permitió corroborar que los recubrimientos obtenidos por la técnica de proyección térmica no presentaron cambios en las direcciones cristalográficas al compararlo con el material base (mezcla en polvo Alúmina–Titania 87% Al_2O_3 -13% TiO_2 y Níquel 95%Ni – 5%Al, y presentan similitudes en su estructura cristalina.

La técnica de espectroscopia Raman, además de corroborar los materiales presentes en el recubrimiento, los cuales concordaban con Difracción de rayos X; permitió observar los modos vibracionales de las fases presentes en el recubrimiento, como α - Al_2O_3 más conocida como el corindón, que es una fase estable y aporta buenas propiedades como su alta dureza, resistencia al desgaste, resistencia al ataque químico, estabilidad térmica y alto punto de fusión.

Se analizaron los espesores de los recubrimientos por medio de micrografías SEM, donde se logró determinar que los recubrimientos obtenidos a 120 segundos y 5 μm y 120 segundos y 2 μm presentaban mayor grado de compactación comparado con los recubrimientos obtenidos a 30 segundos y 5 μm y 30 segundos y 2 μm , comportamiento que puede ser asociado a la mayor temperatura del sustrato, haciendo que las partículas al impactar con sustrato, experimenten una salpicadura conocida como splat, que hacen que las lamelas producidas sean más regulares y genere menos porosidad durante el apilamiento de estas.

Se logró obtener buena adherencia con rugosidades de 2 μm , que teóricamente debió de haberse delaminado del sustrato, pues la literatura reporta que la rugosidad debe ser mayor 5 μm , lo cual es asociado a que los esfuerzos residuales producidos en las condiciones en las que fueron elaborados los recubrimientos son de tipo compresivo. Comportamiento que es generado por el impacto mecánico de las partículas con el sustrato y enfriamiento secundario del recubrimiento obtenido.

Se analizó la rugosidad media de los recubrimientos, y se observó que los recubrimientos obtenidos a tiempos de precalentamiento de 120 segundos y rugosidad de 2 μm y 5 μm presentaron rugosidades más bajas comparados con

los obtenidos a tiempos de precalentamiento de 30 segundos y rugosidad de 2 μm y 5 μm , comportamiento que es atribuido a que la mayor cantidad de partículas se encuentran fundidas y semi-fundidas en mayor proporción, generando splats mas regulares y con mejor apilamiento, generando una estructura con mayor grado de compactación que se corroboraron con micrografías SEM y con menor cantidad de porosidad, que fueron de (4,352% - 4,093%) y (8,924% - 6,035%) respectivamente.

Se realizó el ensayo de pin sobre disco, y se observó que el coeficiente de fricción del acero a partir de 12500 ciclos aumenta, mientras que los recubrimientos obtenidos a 120 segundos de 2 μm y 5 μm a partir de 10000 ciclos disminuyen, lo cual es positivo e indica que los recubrimientos presentan buena resistencia al desgaste, caso contrario para los recubrimientos obtenidos a 30 segundos de 2 μm y 5 μm que muestran que a partir de 10000 ciclos presentan menor resistencia desgaste.

Se realizó el ensayo de corrosion para los recubrimientos obtenidos a temperatura ambiente y los que se sometieron a la rampa de calentamiento de 500°C Y 800°C, y se logró determinar que los recubrimientos obtenidos a 120 segundos de 2 μm y 5 μm presentan una corriente de corrosión mucho más baja y los potenciales tienden a ser más positivos que los recubrimientos obtenidos a 30 segundos y 2 μm y a 30 segundos y 5 μm ; comportamiento que es asociado a la baja porosidad mencionada anteriormente. También se observó que el sustrato tiene un comportamiento más favorable frente a la resistencia a la corrosión que los depositados, y es atribuido a que la porosidad presente en los recubrimientos incrementa sitios potenciales que dan lugar a mecanismos que generan fenomenos de corrosion.

8. PERSPECTIVA

Realizar un estudio con rugosidades menores a 5 μm con las mismas condiciones que se utilizaron en los demás recubrimientos, variando el tipo de sustrato, esto con el fin de determinar si fue el acero que presento mayor afinidad, de tal manera que 2 μm fueron suficientes para generar un buen anclaje mecánico, o si se genera buena adherencia al trabajar en conjunto con el tiempo de precalentamiento.

Realizar un estudio de dureza a los recubrimientos de Alúmina-Titania y níquel, esto con el fin de hacer un análisis y determinar si la baja porosidad y un mayor grado de compactación es generada por partículas que quedaron fundidas y semifundidas en mayor proporción.

Obtener recubrimientos con mayor tiempo de deposición, esto con el fin de encontrar un tiempo óptimo que permita aumentar las propiedades mecánicas, térmicas, tribológicas sin generar delaminación y buena adherencia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Luddey, J. Luis, H. Gonzales, La tecnología de recuperación y protección contra el desgaste está en el rociado térmico, universidad tecnológica de Pereira 2014, pp. 70.
- [2] Proyección térmica para matrices, Instituto tecnológico metalmecánico, España, 2008, pp. 3.
- [3] Proyección térmica de superficies, documento en línea, disponible en: <http://www.abellolinde.es>, consultado en Agosto de 2017.
- [4] A. Afrasiabi. Application of plasma sprayed YSZ-AL₂O₃ composite TBC on Ni-based Super Alloy (IN-738) and evaluation of the microstructure and its thermal stability," PhD Thesis. Under supervision of Dr. M. Saremi. University of Tehran, 2008.
- [5] J. Luddey, J. Luis, H. Gonzales, La tecnología de recuperación y protección contra el desgaste está en el rociado térmico, universidad tecnológica de Pereira 2014, pp. 71-72.
- [6] R. Edward, L. Melisa, Elaboración de recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica por combustión a partir de residuos sólidos industriales. Universidad de Antioquia, 2012.
- [7] M. Ferrer, M. Moreno, F. Vargas, G. Peña, E. Vera, Y. Pineda, depósito y caracterización de recubrimientos cerámicos de Al₂O₃ sobre acero 1020 por termo-rociado, Revista Colombiana de Materiales N. 5 pp. 317-32, 2014.
- [8] S. kai, Y. Zou, J. Xu, J. Wang, L. Yu, Effect of TiO₂ content on properties of Al₂O₃ thermal barrier coatings by plasma spraying, Universidad Shandong, 2014.
- [9] Velázquez J., Tesis., Fabricación de depósitos compósitos por rociado térmico de partículas de partículas recubiertas por mecanofusión, Instituto Politécnico, México 2009.
- [10] E. Klyastkina., Desarrollo y caracterización de recubrimientos cerámicos nanoestructurados obtenidos mediante proyección por plasma atmosférico, Departamento de ingeniería mecánica y de materiales, universidad politécnica de valencia, mayo de 2012.
- [11] J. Gonzales, estudio de nuevas barreras térmicas cerámicas obtenidas mediante la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico (aps),

departamento de ingeniería mecánica y materiales, universidad politécnica de valencia, abril de 2014.

[12] J.C. Diez, J.L. Peña, V.M. Orera, Resolución con láser de barreras térmicas de circona depositadas por proyección térmica plasma (APS), Bol. Soc. Esp. Ceram, 2004.

[13] V. Higuera, F.J Belzunce, J.A. carriles, características de los recubrimientos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ en función del sistema de proyección térmica. Bol. Soc. Esp. Ceram, 2004.

[14] Zhang, H., Wang, X., Zheng, Z. & Jiang, X. Studies of splat morphology and rapid solidification during thermal spraying. International Journal of heat and mass transfer, 2001.

[15] Gonzales, S. Caracterización microestructural y mecánica de barreras térmicas por APS y EB-PVD degradadas por fatiga térmica y por contacto. Barcelona. Universidad Politécnica de Cataluña, 2006.

[16] Yang, K., Fukumoto, M., Yasui, T. & Yamada, M. Role of substrate temperature on microstructure formation in plasma-sprayed splats. Surface & Coatings Technology pp.138-143, 2013.

[17] González, R., Cadenas, M., Fernández, R., Cortizo, J.L. & Rodríguez E. Wear behavior of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser. pp. 301-307, 2007.

[18] Trevisan, R. & Lima, C. Aspersao Termica Fundamentos E Aplicacoes. Sao Paulo: Editorial Art liber, 2002.

[19] Una aproximación a la tecnología de proyección térmica, documento en línea, disponible en: http://www.unilibre.edu.co/revistaavances/Avances_9-2/r9-2_art7.pdf, 2012.

[20] C. Juárez Mariche, A. Barba Pingarrón, A. Vázquez Vaamonde, J. Damborenea González, Modificación de recubrimientos obtenidos por proyección térmica mediante haces de alta densidad energética, 2004.

[21]. J.R. Davis. Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International, 2004.

[22] PRAXAIR Surface Technologies, Praxair and TAFA thermal spray wires catalog. Editorial: TAFA, 2011.

[23] LIMA R. S., KUCUK A. and BERNDT C. C., Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings, Surface and Coatings Technology, pp. 166-172, 2001.

[24] Richard C. S., Beranger G., J. Lu J., Flavenot J. F. The influences of heat treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma - sprayed NiCrAlY coatings. Surface and Coatings Technology, p. 405-406, 1996.

[25] Bharat Bhushan, B.K. Gupta ASM Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments, 1991.

[26] M. Uma Devi, On the nature of phases in Al₂O₃ and Al₂O₃-SiC thermal spray coatings, Ceramics International, 2004.

[27] I. Levin, L. A. Bendersky, D. G. Brandon, M. Ruhle, Cubic to monoclinic phase transformations in alumina, 1997.

[28] S. K. Hazra, S. R. Tripathy, I. Alessandri, L. E. Depero, S. Basu, Characterizations of porous titania thin films produced by electrochemical etching, Materials Science and Engineering, pp.135-141, 2006.

[29] Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles, Journal of the European Ceramic Society, pp. 691-696, 2003.

[30] DAVIS J.R. Handbook of Thermal spray Technology. 2004.

[31] BHUSHAN B., Modern tribology handbook Vol.1, Florida (USA), 2001.

[32] DAVIS J.R. Handbook of Thermal spray Technology. 2004.

[33] VALENCIA, Asdrúbal. Introducción al comportamiento mecánico de los materiales, 1999.

[34] recubrimiento dual por proyección térmica por flama de polvos y alambre simultáneamente, documento en línea, disponible en: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/5968/tesis%201.pdf?sequence=1>.

[35] REIVE, R. W. Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering. In: John Wiley & Sons, 4th ed., vol. 7, 2008, p. 66.

[36] ALBELLA, José. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Editorial CSIC - CSIC Press, 2003.

[37] Material Product Data Sheet: Nickel – 5 % Aluminum Thermal Spray Powders.

[38] Material Product Data Sheet: Aluminum Oxide 13 % Titanium Dioxide Powders.

[39] Caracterización del proceso de rociado térmico de acero inoxidable sobre aceros de bajo contenido de carbon. Pagina disponible en: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1208/Tesis.pdf?sequence=1>.

[40] VAZQUEZ, José. Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos, Madrid, 2000.

[41] Matweb. Disponible en: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=145867c159894de286d4803a0fc0fe0f&ckck=1> [consultado 2 dic 2017].

[42] X. Zhang, Y. Wu, B. Xu, H. Wang. Residual stresses in coating-based systems, part I: Mechanisms and analytical modeling. (2007), pp. 1-12.

[43] S.N. Jalali Azizpour, H. Mohammadi Majd, D. Sajedipour, R. Mohammadi Sadr, M. Derakhshan Mehr, S.A. Shoabi, *et al.* Development trend in investigation of residual stresses in WC-Co coating by HVOF thermal spraying.

[44] Standard ASTM E2109. Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings.

[45] S. Özkan, G. Hapçıl (2013). "Electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion properties". Surface & Coatings Technology 232, Pp. 734–741.

[46] Difractograma del polvo de niquel. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/X-ray-diffraction-pattern-of-the-nickel-nanowire-powder_6836053_fig2.

[47] Difractograma del polvo de óxido de aluminio. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214004751>.

[48] A. Bharatish, Evaluation of thermal residual stresses in laser drilled alumina ceramics using Micro-Raman spectroscopy and COMSOL Multiphysic. 2015, pp. 76-84.

[49] Thomas Westrich, Schwank group, Raman emission spectra for titania powders. Pagina disponible en: http://cheresearch.engin.umich.edu/schwank/equip/Spectroscopy_Bench.html.

[50] A. Afrasiabi. "Aplication of plasma spraed YSZ-AL₂O₃ composite TBC on Ni-based Super Alloy (IN-738) and evaluation of the microestructure and its thermall stability," PhD Thesis. Under supervisión of Dr. M. Saremi. University of Tehran, 2008.

[51] GONZALES. Andres. Estudio de la influencia de las propiedades fisicas y mecanicas en el comportamiento tribologico de recubrimientos duros para herramientas de corte y procesamiento de polietileno, medeliin, 2008.

[52] La física y la química de la corrosión. La corrosión metálica como ciencia aplicada. Disponible en: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/sec_8.html.

[53] Recubrimientos producidos por proyección térmica por arco para aplicaciones en la industria naval. Disponible en: http://iberomet2010.260mb.com/pdfcongreso/t2/T2_39dimate_n1_FINAL.pdf?i=1.

[54] MONTOYA. Juan. Evaluación de la capacidad protectora de recubrimientos ni-sic y ni-co-w depositados por proyección térmica, universidad de Antioquia, Medellín. 2009.